



UNIVERSITÉ DE  
**SHERBROOKE**

UNIVERSITÉ —  
**PARIS-EST**

## Mémoire de thèse

Présenté en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université Paris-Est

Docteur de l'université de Sherbrooke

Spécialité : Structures et matériaux

Spécialité : Génie civil

Par

**Mehdi MEJDI**

# Compréhension des mécanismes d'hydratation des ciments composés incorporant de la poudre de verre ou des cendres de boues d'épuration calcinées

Thèse soutenue le 24 Octobre 2019 devant le jury composé de :

M. Richard GAGNE	Rapporteur	Professeur
M. David BULTEEL	Rapporteur	Professeur
M. Martin CYR	Examineur	Professeur
M. Frank WINNEFELD	Examineur	Enseignant-chercheur
M. Thierry CHAUSSADENT	Directeur de thèse	Directeur de recherche
M. Arezki TAGNIT-HAMOU	Directeur de thèse	Professeur
M. Loïc DIVET	Invité	ICTPE
M. Mickael SAILLIO	Invité	Ingénieur de recherche



Face aux préoccupations environnementales liées à la production du clinker, la recherche d'alternatives pour une construction plus durable et rationnelle s'avère une nécessité. Pour répondre en partie à cet objectif, plusieurs types de sous-produits peuvent faire l'objet d'une valorisation dans le domaine de la construction, en tant que remplacement du ciment. Ces matériaux méritent d'être considérés pour, outre les aspects environnementaux, leur potentialité vis-à-vis de certaines dégradations du béton. Ceci est le cas des cendres volantes, les fumées de silices et les laitiers de hauts fourneaux, qui ont montré une compatibilité avec les matériaux cimentaires et sont désormais utilisés dans un contexte normalisé. Cependant, même si l'extension de cette liste permet de répondre à un besoin réel tout en valorisant des déchets locaux, cette piste reste loin d'être pleinement exploitée. D'une part, l'utilisation optimale de nouveaux matériaux implique la maîtrise de leurs mécanismes réactionnels dans la matrice cimentaire. Et d'autre part, le manque de données concernant les performances à long-terme et de durabilité rend difficile leur application à l'échelle industrielle.

Cette thèse s'inscrit dans cette optique et vise à élargir les connaissances quant aux mécanismes réactionnels d'ajouts cimentaires alternatifs. Plus spécifiquement, le cadre de ce travail est l'étude des propriétés physico-chimiques de la poudre de verre (GP) et des cendres des boues calcinées de stations d'épuration (SSA) et leurs influences sur les propriétés macroscopiques des mortiers et bétons. Un programme expérimental est établi pour fournir une caractérisation complète de la composition de la matrice cimentaire. Pour ceci, des approches de pointe basées sur la diffraction aux rayons X (Rietveld-PONKCS) et la spectroscopie quantitative aux rayons X (SEM-QEDS) sont employées. Les moyens mis en œuvre ont permis de déterminer (i) la cinétique de réaction des ajouts amorphes, (ii) la composition des silicates de calcium hydraté (C-(A)-S-H) et finalement (iii) l'agencement phasique dans des matrices cimentaires composées. Ensuite, les résultats expérimentaux sont confrontés à ceux de la modélisation thermodynamique. La méthodologie définie dans ce travail peut aussi évaluer le potentiel de valorisation d'autres sous-produits industriels. La substitution du ciment par la GP induit un raffinement de la microstructure et une amélioration des propriétés de durabilité. Ceci revient à la formation de C-S-H à bas rapport Ca/Si, riche en sodium, comparé à un ciment Portland. Concernant les SSA, l'apport en aluminium, suite à la dissolution de la phase amorphe de ce sous-produit, favorise la formation des monocarboaluminates. Pour des taux de substitution jusqu'à 20%, les propriétés mécaniques des mortiers ne sont pas significativement affectées. Enfin, une étude de durabilité de ces matériaux dans des conditions faisant intervenir des composés soufrés est initiée et fait l'objet d'une discussion.





With the increasing environmental concerns linked to clinker production, finding alternatives for a more efficient and sustainable construction became a necessity. With this aim in mind, several types of by-products can benefit from a rising interest in the construction field, as a potential cement substitute. These materials deserve to be considered, not only for their advantageous environmental aspects, but also for their potential regarding some concrete degradations. This is the case of fly ash, silica fume and blast furnace slag that proved a compatibility with cement materials and are nowadays used in a standardized context. However, even though extending this list allows responding to a real need while valuing local waste; this alternative does not seem to be fully exploited. On the one hand, an optimal use of novel materials involves an improved understanding of their reaction mechanisms in cementitious matrices. On the other hand, the lack of field data regarding long term performance and sustainability makes their use on an industrial scale difficult.

This thesis follows this perspective and aims to strengthen the knowledge related to the reaction mechanisms of alternative supplementary cementitious materials (SCMs). More specifically, this research investigates the physico-chemical properties of glass powder (GP) and sewage sludge ashes (SSA) and their influence on the macroscopic properties of mortar and concrete. An experimental program is designed to monitor the reactions of these additions and the evolution of the microstructural features constituting the cementitious matrix. To achieve this end, state-of-art approaches, based on an X-Ray diffraction (Rietveld-PONKCS) and Quantitative Energy-Dispersive Spectroscopy (SEM-QEDS), allowed to determine (i) the degree of reaction of amorphous SCMs, (ii) the composition of calcium-silicate-hydrates (C-(A)-S-H), and finally (iii) the phase assemblage of hydrating blended cements. After that, the experimental observations are confronted with thermodynamic modelling results. The proposed methodology can be eventually used to assess the use of other by-products as a cement component. The replacement of cement by GP is shown to refine the microstructure and improve the durability of concrete. This comes from the formation of sodium rich C-S-H with a low Ca/Si ratio compared to Portland cement. In the case of SSA, the aluminium, introduced by the dissolution of its amorphous phase, promotes the formation of monocarboaluminates. For substitution rates up to 20%, the mechanical characteristics of mortars are not significantly affected. Finally, a discussion on the durability of these materials in conditions involving sulphur compounds is initiated as presented.



## Remerciements

---

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle entre l'IFSTTAR et l'Université de Sherbrooke (UdeS). Ce travail de trois ans est le fruit d'une collaboration entre deux équipes : le laboratoire CPDM de l'IFSTTAR et le groupe béton de la faculté de génie de l'UdeS. Je souhaiterais donc remercier l'ensemble des personnes qui, de près ou de loin, ont participé à son élaboration.

Tout d'abord, je tiens à remercier Thierry Chaussadent et Arezki Tagnit-Hamou pour avoir dirigé mes recherches et mis à ma disposition tous les moyens pour réussir cette thèse. Ma gratitude va également à Mickael Saillio et Loïc Divet pour leur encadrement, leur disponibilité et leur soutien. Je vous remercie pour votre confiance, votre patience, vos encouragements, vos conseils et votre rigueur scientifique qui m'ont permis de progresser tout au long de ces trois ans.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'évaluer ce manuscrit. Leur lecture critique et la discussion enrichissante qui s'en est suivie lors de la soutenance vont permettre d'envisager de nombreuses suites à ce travail.

Des deux côtés de l'Atlantique, j'ai eu l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes (chercheurs, techniciens et personnel administratif) qui m'ont largement aidé d'une façon ou d'une autre. Je tiens donc à les remercier pour leur précieuse aide et leur gentillesse. Une mention spéciale est portée à William Wilson et Guillermo Hernandez Carrillo pour nos nombreux échanges scientifiques qui ont, sans nul doute, contribué à la qualité de ce travail.

Un grand merci pour mes amis les doctorants pour les moments fort agréables et la bonne humeur qu'ils ont apporté au travail et en dehors : Youness, Yasser, Toufik, Aghiles, Jafar, Masoud, Dima, Daddy, Guillermo, Redha, Bakhta, Anaïs, Marion, Guillaume, Thomas, Lucy, Raphael, Julie, Amélie, Heriberto.

A mes autres amis, je souhaite exprimer la chance que j'ai eue de vous avoir autour de moi. Merci à Roxanne, Siyimane, Anass, Nisrine, Ayoub, Simo, Adnane et tous les autres que j'aurais pu oublier de citer pour votre présence, humour et soutien pendant cette période de ma vie.

Je ne saurais tourner cette page sans adresser mes affectueux remerciements à ma famille sans qui rien de tout cela ne serait arrivé. Je vous dois beaucoup. Que ce travail soit pour vous l'expression de ma profonde reconnaissance.



# TABLE DES MATIERES

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>I</b>
Contexte de l'étude	I
Problématiques et objectifs de recherche	2
Contribution originale	3
Organisation de la thèse	3
<b>I ETAT DE L'ART</b>	<b>5</b>
I.1 L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND ET DES AJOUTS	5
I.1.1 Le ciment Portland	5
I.1.2 Les ajouts cimentaires	9
I.1.3 La matrice cimentaire	12
I.2 LE VERRE	20
I.2.1 La composition du verre	20
I.2.2 La poudre de verre dans le béton	21
I.3 LES CENDRES DES BOUES D'EPURATION CALCINEES	26
I.3.1 L'origine des boues de stations d'épuration	26
I.3.2 La composition des cendres des boues d'épuration calcinées	28
I.3.3 Les cendres des boues d'épuration dans le béton	30
I.4 BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	35
REFERENCES	36
<b>2 DETERMINATION DU DEGRE DE REACTION DE LA POUDRE DE VERRE DANS DES PATES DE CEMENTS AVEC LA METHODE RIETVELD-PONKCS</b>	<b>45</b>
2.1 AVANT-PROPOS	45
2.2 INTRODUCTION	47
2.3 MATERIALS AND METHODS	48
2.3.1 Materials and sample preparation	48
2.3.2 Thermogravimetry	50
2.3.3 Selective acid dissolution and ICP-AES	50
2.3.4 X-ray diffraction data collection	50

2.3.5	Quantitative XRD analysis	51
2.3.6	SEM-EDS (QEDS)	53
2.4	RESULTS	54
2.4.1	Calibration of the PONKCS method for GP	54
2.4.2	Assessment of the PONKCS reliability in hydrated systems with GP	55
2.4.3	Application to OPC-GP systems	61
2.5	DISCUSSION	63
2.6	CONCLUSION	65
	ACKNOWLEDGEMENTS	65
	REFERENCES	65
<b>3</b>	<b>ETUDE DE LA REACTION POZZOLANIQUE DE LA POUDRE DE VERRE RECYCLE ET LE RÔLE DE LA PORTLANDITE DANS LA FORMATION DE C-S-H RICHES EN SODIUM</b>	<b>69</b>
3.1	AVANT-PROPOS	69
3.2	INTRODUCTION	71
3.3	MATERIALS AND METHODS	72
3.3.1	Materials	72
3.3.2	Sample preparation	73
3.3.3	Thermogravimetric analyses (TGA)	73
3.3.4	Quantitative X-Ray diffraction analyses (QXRD)	73
3.3.5	SEM-EDS quantitative analyses (QEDS)	74
3.4	RESULTS	75
3.4.1	GP pozzolanic reaction	75
3.4.2	C-(N)-S-H composition	80
3.5	DISCUSSION	83
3.6	CONCLUSION	84
	ACKNOWLEDGEMENTS	85
	REFERENCES	85
<b>4</b>	<b>ETUDE MULTI TECHNIQUES DE L'EFFET DE LA POUDRE DE VERRE SUR LES MECANISMES D'HYDRATATION ET LA MICROSTRUCTURE DES PATES CIMENTAIRES</b>	<b>89</b>
4.1	AVANT-PROPOS	89
4.2	INTRODUCTION	91
4.3	MATERIALS AND METHODS	92
4.3.1	Materials	92
4.3.2	Methods	93
4.4	RESULTS	96

4.4.1	Engineering-scale properties of GP mortars	96
4.4.2	Early-age hydration kinetics	96
4.4.3	Evolution of phases in hydrating GP-modified pastes	99
4.4.4	Phase assemblage by thermodynamic modelling	103
4.4.5	Experimental vs. thermodynamic modelling	105
4.4.6	Microstructure of GP pastes at 300 days of hydration	106
4.5	DISCUSSION	111
4.6	CONCLUSION	113
	REFERENCES	114
<b>5</b>	<b>MECANISMES D'HYDRATATION DES CENDRES DES BOUES D'EPURATION EN TANT QU'AJOUT CIMENTAIRE</b>	<b>119</b>
5.1	AVANT-PROPOS	119
5.2	INTRODUCTION	121
5.3	MATERIALS AND METHODS	122
5.3.1	Materials	122
5.3.2	Methods	124
5.4	OVERVIEW OF SEWAGE SLUDGE ASHES	126
5.4.1	Variability of the composition	126
5.4.2	Reactivity of SSA	127
5.5	INFLUENCE OF SSA ON CEMENT HYDRATION	130
5.5.1	Compressive strength and electrical resistivity	130
5.5.2	Hydration kinetics and setting time	131
5.5.3	Clinker phases evolution	132
5.5.4	Portlandite consumption	133
5.5.5	AFm and AFt phases	134
5.5.6	Chemically bound water content	136
5.6	DISCUSSION	138
5.7	CONCLUSION	139
	REFERENCES	140
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>145</b>
	CONCLUSIONS	145
	PERSPECTIVES	147
	<b>ANNEXE A. MODELISATION THERMODYNAMIQUE</b>	<b>149</b>
	<b>ANNEXE B. DURABILITE</b>	<b>157</b>
	ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE	158

REACTION SULFATIQUE INTERNE _____	160
BIODETERIORATION EN PRESENCE D'H <sub>2</sub> S _____	162



# INTRODUCTION GENERALE

---

## Contexte de l'étude

Durant les dernières décennies, le béton a été parmi les matériaux les plus utilisés dans le monde. Ses caractéristiques, en particulier son caractère économique, lui permettent de constituer de nombreux types d'ouvrages dans les domaines du bâtiment, des travaux publics et du génie civil. Actuellement, pour répondre aux besoins exponentiels du domaine de la construction, 6 milliards de m<sup>3</sup> de béton sont coulés par an, soit 190 m<sup>3</sup> par seconde [1]. Cette utilisation massive du béton est responsable, à elle seule, de 5 à 10% des émissions globales de CO<sub>2</sub>, classant ainsi l'industrie de fabrication du ciment Portland (OPC) parmi les trois plus grands producteurs de dioxyde de carbone [2].

L'évolution actuelle du contexte environnemental mondial soulève alors un grand défi écologique pour tous les intervenants dans le secteur de la construction. L'industrie du ciment, souvent pointée du doigt, cherche à relever ce défi en limitant ses émissions de gaz à effets de serre, sans pour autant perturber le développement économique et social. Etant donné que la majorité des émissions proviennent inévitablement de la décarbonatation du calcaire lors du processus de fabrication du ciment Portland, un intérêt particulier a été porté aux liants alternatifs à faible impact environnemental. Le principe de ces liants consiste à substituer le ciment partiellement (ou complètement dans le cas des matériaux alcali-activés), tout en privilégiant les ressources locales, afin d'obtenir un produit avec des caractéristiques similaires, voire meilleures.

Dans cette optique, plusieurs coproduits/sous-produits/déchets industriels, montrant un potentiel de compatibilité avec le ciment, ont suscité l'intérêt des chercheurs (p. ex. les cendres volantes, les laitiers des hauts fourneaux et les fumées de silice qui font l'objet de normes pour leur utilisation). En effet, l'utilisation de ces matériaux en tant qu'ajout cimentaire (SCM : supplementary cementitious material) permet non seulement de réduire l'empreinte écologique du ciment portland et de valoriser des déchets, mais aussi d'améliorer certaines propriétés des bétons, notamment leur durabilité. Ainsi, l'utilisation des SCMs permet de répondre à deux défis majeurs du secteur de la construction : réduire l'empreinte écologique et prolonger la durée de vie des ouvrages et structures.

Cependant, devant le succès des ajouts cimentaires conventionnels, les stocks actuels peinent à répondre aux besoins expansifs de l'industrie de la construction (p. ex. la baisse de la production des cendres volantes à cause des fermetures des centrales à charbon). Par

conséquent, l'exploration du potentiel d'autres ajouts cimentaires alternatifs, y compris des produits/sous-produits non normalisés ou peu étudiés, est vite devenue une tendance majeure dans la technologie du béton. Au Québec comme en France, la disponibilité d'ajouts normalisés et/ou de premier choix n'est pas systématique, aspect qui a incité l'industrie du béton à innover en examinant de nouveaux matériaux, parmi eux la poudre de verre (GP) et les cendres des boues de stations d'épurations calcinées (SSA). Au-delà des aspects environnementaux, l'utilisation de ces matériaux s'inscrit dans une dynamique de développement d'un matériau local, redonnant vie à des déchets dépourvus de débouchés viables. Ces deux matériaux restent tout de même des exemples parmi d'autres, à l'instar du métakaolin, des argiles calcinées, des cendres d'écorce de riz, des cendres de biomasse, etc...

## Problématiques et objectifs de recherche

Même si le remplacement partiel du ciment offre une opportunité viable de réutiliser des déchets/sous-produits en grande quantité, plusieurs obstacles limitent leur utilisation à l'échelle industrielle. En effet, l'exploitation optimale des caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux reste loin d'être accomplie, principalement parce que leur processus d'hydratation et certaines de leurs propriétés ne sont pas parfaitement maîtrisés. Par ailleurs, les SCMs réagissent en grande synergie avec le ciment et, étant riches en silice et alumine, induisent des modifications de la composition finale du matériau durci et donc de ses propriétés macroscopiques. Face à cet état de fait, il est encore nécessaire de lever plusieurs verrous afin de convaincre le conservatisme de l'industrie du béton des possibilités qu'offrent ces nouveaux matériaux : absence d'approches pratiques pour quantifier leurs réactivités, compréhension incomplète de l'effet de ces ajouts sur les phases constituant la matrice cimentaire, méconnaissance de certaines vulnérabilités, etc. De plus, les informations quant à la performance de ces matériaux à long terme ne sont toujours pas suffisantes pour une application dans un contexte normalisé. Par conséquent, une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels reste un atout nécessaire pour d'une part augmenter les taux de substitution du clinker et d'autre part cibler davantage d'applications pour ces matériaux en fonction de l'environnement d'utilisation.

L'objectif principal de ce travail est donc d'améliorer la compréhension des mécanismes de réaction de la poudre de verre et des cendres des boues d'épuration et leurs effets sur la chimie d'hydratation du ciment. Dans cette perspective, on s'intéressera à *caractériser quantitativement l'évolution dans le temps de l'assemblage phasique des mélanges incorporant ces ajouts avec des taux de substitution présentant un intérêt pratique pour l'industrie*. L'étude de ces systèmes vise à fournir des informations utiles concernant les taux de substitution optimaux, les modifications des phases formées ainsi que leur influence sur les propriétés et les performances du béton.

Ainsi, les différentes problématiques auxquelles vient répondre ce travail de recherche, peuvent être formulées comme suit :

- I) *Quelle est la cinétique de réaction des ajouts dans la matrice cimentaire ?*
- II) *Comment ces ajouts alternatifs réagissent dans un système Chaux/Ajout ? Quels sont la nature des phases et les types de C-S-H formés ?*
- III) *Comment l'incorporation des additions alternatives influence les mécanismes réactionnels et les phases hydratées mineures du ciment Portland ordinaire ?*
- IV) *Quelle est la corrélation entre la composition phasique de la matrice cimentaire et la durabilité à long terme des bétons ?*

## **Contribution originale**

L'originalité de ce travail émane principalement de la nouveauté des techniques développées et adoptées pour répondre aux problématiques de recherche précitées. En effet, une utilisation couplée de différentes méthodes de caractérisation (i.e. Rietveld-PONKCS, analyses microchimiques SEM-QEDS avec traitement statistique et modélisation thermodynamique) a permis d'établir le lien entre le développement microstructural et le comportement macroscopique des ciments composés. De plus, la méthodologie développée offre la possibilité d'acquérir des connaissances essentielles quant aux différentes phases (hydrates, C-S-H, anhydres, etc.) composant des matrices cimentaires complexes et hétérogènes. Ces connaissances constituent un jalon clé pour définir en amont des critères de choix d'ajouts cimentaires de haute qualité et pour évaluer leur influence sur les propriétés des bétons.

## **Organisation de la thèse**

Cette thèse s'articule autour de quatre articles qui visent à augmenter progressivement les connaissances quant aux mécanismes d'hydratation des ciments composés. Pour ce faire, une connaissance préalable des mécanismes réactionnels du ciment ainsi que la structuration du matériau durci est requise. Ainsi, dans un premier chapitre, une synthèse bibliographique, concernant d'une part le ciment et les ajouts conventionnels et d'autre part la poudre de verre et les cendres des boues de STEP calcinées, est présentée. Les données de la littérature sont analysées pour souligner le fossé de connaissances qui existe entre les ajouts cimentaires conventionnels et les deux matériaux étudiés dans ce travail.

Un grand intérêt a été réservé à la quantification du degré d'hydratation des ajouts cimentaires. Le deuxième chapitre de ce manuscrit, se focalise sur les différentes méthodes utilisées pour suivre la cinétique de réaction des ajouts, en vue d'une application pour la poudre de verre. Ce chapitre aborde les avantages et les limites des approches actuellement utilisées et propose une technique pratique et fiable pour suivre le degré d'hydratation des ajouts amorphes dans des ciments composés.

Le troisième chapitre détaille la méthodologie adoptée pour caractériser les produits d'hydratation, appliquée à des mélanges simplifiés de chaux et de poudre de verre. Parallèlement, un intérêt particulier a été porté à la composition des C-(N)-S-H dans ces mélanges dans le but de cerner les risques liés à l'utilisation de la poudre de verre à différents dosages.

Le quatrième chapitre s'intéresse à l'hydratation des ciments incorporant de la poudre de verre. Cette partie présente une utilisation combinée des méthodes précédemment développées afin d'établir le lien entre les propriétés physico-chimiques des matériaux, le développement microstructural et les grandeurs macroscopiques mesurées. Des techniques expérimentales et la modélisation thermodynamique ont été utilisées de manière synergétique pour décrire et expliquer l'évolution dans le temps de l'assemblage phasique de la matrice cimentaire.

Le cinquième et dernier chapitre présente une application des outils développés aux cendres des boues calcinées de stations d'épuration. Les propriétés des formulations choisies sont comparées à celle d'un mélange de référence, en mettant l'accent sur les modifications dans la composition finale de la matrice cimentaire induits par ces ajouts.

Des conclusions générales et des perspectives font l'objet d'une dernière partie qui inclut également les aspects durabilité des bétons formulés avec les ajouts étudiés dans des conditions susceptibles de faire intervenir des espèces soufrées (réactions sulfatiques interne et externe, biodétérioration en présence d'hydrogène sulfuré).

Pour définir le cadre de cette étude, ce chapitre présente, en premier lieu, une brève revue des mécanismes réactionnels du ciment Portland ordinaire, des produits d'hydratation et de l'effet des ajouts cimentaire conventionnels. Dans un deuxième temps, les propriétés à l'état frais, les performances à long terme ainsi que la réactivité des ciments, incorporant de la poudre de verre (GP : Glass Powder) ou des cendres des boues calcinées de stations d'épuration (SSA : Sewage Sludge Ashes), sont discutées plus en détails. En outre, les introductions de chaque article, i.e. chapitres 2 à 5, fournissent des détails complémentaires en fonction des problématiques abordées.

## I.1 L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND ET DES AJOUTS

Le ciment Portland est dit liant hydraulique puisqu'il réagit avec de l'eau et continue à durcir même sous l'eau. Sa réaction d'hydratation inclut toutes les réactions chimiques qui se produisent lorsque la pâte cimentaire (ciment Portland + eau) se transforme progressivement d'une suspension de particules en un matériau solide. Ces réactions constituent un phénomène beaucoup plus complexe qu'une simple formation d'hydrates ou encore un attachement de molécules d'eau. C'est au cours de ce processus d'hydratation que le béton développe son réseau poral, ses propriétés de résistance mécanique et de durabilité à long terme. Ces caractéristiques remarquables qu'acquiert le mélange sont principalement dues à la grande synergie des différentes phases réactives qui le constituent. Ainsi la compréhension des mécanismes physico-chimiques, qui transforment les pâtes de ciment en une roche artificielle, présente un enjeu majeur pour mieux répondre aux problèmes liés à la technologie des bétons.

### I.1.1 Le ciment Portland

#### *I.1.1.1 Les phases majeures*

Le ciment Portland est composé d'une faible quantité de sulfates de calcium, souvent co-broyée sous forme de gypse avec le clinker. Ce dernier constitue environ 95% d'un ciment Portland typique [3] et est produit à partir d'un mélange de roches calcaires, de quartz et d'argile (ou de matières similaires) dans un four rotatif à haute température (1450°C). Quatre oxydes s'avèrent nécessaires pour la fabrication du clinker : la chaux, la silice, l'alumine et l'oxyde de fer. La chaux (CaO), qui est l'oxyde principal (environ 67%), provient de la décarbonatation de la calcite présente dans le calcaire. Quant à l'argile (ou sable, ou fer), il

fournit au mélange la silice  $\text{SiO}_2$  (22%), l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%), l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3%) [4]. Le processus de fabrication du clinker mène à l'obtention de 4 phases essentielles qui contrôlent la réactivité du ciment, comme le résume le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Composition typique du ciment Portland et le rôle joué par chacun des composés majeurs [5]

<b>Notation</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>composé</b>	<b>% typique</b>	<b>Rôle du minéral lors de l'hydratation</b>
<b><math>\text{C}_3\text{S}</math></b>	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Silicate tricalcique (Alite)	50-70	S'hydrate rapidement pour donner les résistances et la prise à jeune âge
<b><math>\text{C}_2\text{S}</math></b>	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Silicate bicalcique (Belite)	10-30	S'hydrate lentement et participe à la résistance à long-terme
<b><math>\text{C}_3\text{A}</math></b>	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminate tricalcique	3-13	S'hydrate presque instantanément et de façon très exothermique. Contribue à la résistance et la prise à jeune âge.
<b><math>\text{C}_4\text{AF}</math></b>	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	alumino-ferrite tétracalcique	5-15	S'hydrate rapidement. Il intervient en tant qu'agent de fusion lors de la fabrication du clinker et sa teneur en fer confère la couleur grisâtre au ciment
<b><math>\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2</math></b>	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypse	3-7	Réagit avec le clinker pour contrôler la cinétique de réaction du $\text{C}_3\text{A}$

#### 1.1.1.2 Les réactions d'hydratation

L'hydratation du ciment Portland implique les quatre phases majeures dont il est composé en plus du gypse qui modère la cinétique de réaction des aluminates au jeune âge. À partir des courbes de calorimétrie isotherme (Figure 1.1), l'hydratation du ciment peut être expliquée suivant cinq périodes, à savoir : (1) réactions initiales, (2) période dormante, (3) période d'accélération, (4) période de ralentissement, et finalement (5) l'état stationnaire. Étant donné qu'en général le  $\text{C}_3\text{S}$  est la phase majoritaire dans le ciment, la cinétique globale est souvent associée principalement à ce composé, même s'il existe une grande synergie entre les différentes réactions des autres phases [4].

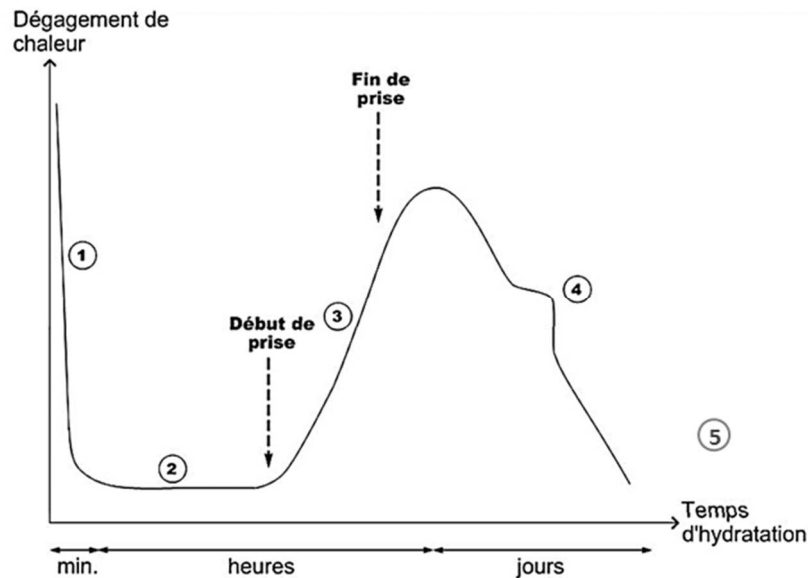


Figure 1.1 : Courbe de calorimétrie isotherme typique d'un ciment Portland [6]

Au premier contact avec l'eau, l'hydratation du ciment prend place avec la dissolution rapide du gypse et des aluminates. Cependant, la réaction du  $C_3A$  est ralentie par la fixation des ions sulfates, libérés par le gypse, sur les sites réactifs de ce dernier [3]. En même temps des ions silicates se détachent de la surface des silicates pour former des C-S-H métastables [7]. Cette phase de réactions initiales est caractérisée par un fort dégagement de chaleur et l'entrée des ions en solution. Ensuite, vient une période où l'activité chimique s'atténue provoquant une diminution de la chaleur dégagée. Dans cette période, dite dormante, on constate que davantage d'ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  sont libérés augmentant ainsi le pH de la solution et qu'il y a un ralentissement de la dissolution des autres constituants, principalement la silice [8]. En effet, les C-S-H métastables continuent à se former autour des grains ralentissant le passage des composés solides en solution. Néanmoins, la diffusion des ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  continue à travers les couches des C-S-H formés jusqu'à ce que la solution devienne sursaturée causant la précipitation de la portlandite  $Ca(OH)_2$  [9]. Il s'ensuit alors le déclenchement des mécanismes de dissolution, nucléation et précipitation des phases du ciment causant la formation des différents hydrates. La période dormante prend fin avec une augmentation brusque de la quantité d'eau liée dans les C-S-H et l'ettringite ( $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$ ) [4]. Cette période d'accélération des mécanismes d'hydratation est accompagnée par un dégagement de chaleur qui augmente la température du béton. Les hydrates continuent à se former et s'enchevêtrer permettant le passage du béton d'un fluide à un solide [10]. Ceci va augmenter la résistance mécanique du mélange et donner naissance à la prise. Cette période prend fin quand des particules sont recouvertes d'hydrates qui bloquent la diffusion de l'eau vers le noyau anhydre des grains. Cette période, accompagnée d'un ralentissement des réactions, est identifiée sur la courbe calorimétrique par une diminution de la chaleur dégagée. C'est aussi dans cette période qu'une partie de l'ettringite repasse en solution pour former des monosulfoaluminates de calcium hydraté ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$ ) dans le cas où les ions sulfates sont déficitaires dans la solution (provenant du gypse qui est dosé pour cet effet). À la fin, les principaux hydrates

formés sont les C-S-H, l'ettringite, la portlandite et les phases de type AFm. Bien que l'absence de l'ettringite soit attendue à cause de la teneur importante en C<sub>3</sub>A par rapport au gypse lors de la production du ciment, elle est souvent rencontrée après la prise du ciment [11].

### 1.1.1.3 Les hydrates formés

Chaque phase majeure du ciment participe à la réaction d'hydratation du ciment. Les silicates de calcium réagissent pour former des C-S-H, considérés comme la « colle » du béton, ainsi que de la portlandite, qui maintient le pH élevé de la solution interstitielle. Le Tableau 1.2 résume la stœchiométrie des réactions chimiques de ces phases dans leur état pur. Il faut savoir que ces phases comportent souvent des impuretés qui viennent s'incorporer dans leur structure [4]. De plus, différents C-S-H peuvent se former dans une pâte de ciment Portland typique avec un rapport Ca/Si variant entre 1,5 et 2 [12,13].

Tableau 1.2 : Réactions d'hydratation du ciment [14]. Il faut noter que la réaction des C-S-H n'est pas stœchiométrique [15].

$2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$	+	$11\text{ H}_2\text{O}$	→	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 8\text{ H}_2\text{O}$	+	$3(\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O})$
				<i>C-S-H</i>		<i>(Hydroxyde de calcium)</i>
$2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$	+	$9\text{ H}_2\text{O}$	→	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 8\text{ H}_2\text{O}$	+	$\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$
				<i>C-S-H</i>		
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	+	$3(\text{CaO}\cdot\text{SO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O})$	+	$26\text{ H}_2\text{O}$	→	$6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
						<i>Ettringite (AFt)</i>
$2(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$	+	$6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\cdot\text{H}_2\text{O}$	+	$4\text{ H}_2\text{O}$	→	$3(4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O})$
						<i>Monosulfates (AFm)</i>
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	+	$\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$	+	$12\text{H}_2\text{O}$	→	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
						<i>Tetracalcium aluminate hydrate</i>
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	$10\text{ H}_2\text{O}$	+	$2(\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O})$	→	$6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
						<i>Tetracalcium aluminate hydrate</i>

D'autre part, l'hydratation du C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF conduit à la formation de différents types d'AluminoFerrite de calcium hydratés. Ces derniers peuvent-être classés en deux grandes familles : les AFm (AluminoFerrite-monosubstitué par anion) et les AFt (AluminoFerrite-trisubstitué par anion), dont les formules générales sont respectivement C<sub>3</sub>(A,F)•CaX<sub>2</sub>•yH<sub>2</sub>O et C<sub>3</sub>(A,F)•3CaX•yH<sub>2</sub>O [4] (où le X représente un anion monovalent ou la moitié d'un anion bivalent). Le Tableau 1.3 résume les phases AFm et AFt pertinentes pour les matériaux à base de ciment portland, tandis que le Tableau 1.4 montre leur stabilité en fonction de l'anion associé.



Tableau 1.3 : Réactions de formation des phases AFm et AFt [16]

Mineral	Reaction
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Monosulfoaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Monocarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Hemicarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 5.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{AH}_8$	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$
Calcite	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- - \text{H}^+$

Tableau 1.4 : Stabilité des phases AFm rencontrée dans le ciment [16]

Distinctive anion	Formulae	Designation	Stability at 25 °C and 1 bar
$\text{OH}^-$ , hydroxyl	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Hydroxy-AFm	Unstable — decomposes to hydrogarnet $\text{C}_3\text{AH}_6$ , and portlandite
$\text{OH}^-$ ; $\text{CO}_3^{2-}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}[(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.5}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Hemicarboaluminate	Stable — but not many thermodynamic data available
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Monocarboaluminate	Stable
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Monosulfoaluminate	Calculated to be stable but only above 40°C — at lower temperatures decomposition to AFt, $\text{C}_3\text{AH}_6$ and gibbsite possible
$[\text{AlSi}(\text{OH})_8]^-$	$\text{C}_2\text{ASH}_8$	Gehlenite hydrate, strätlingite	Stable
$\text{Cl}^-$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Friedel' salt	Stable, but not described in this paper. Mainly occurs as an alteration product of cement paste in saline environments

## 1.1.2 Les ajouts cimentaires

L'utilisation des ajouts cimentaires (SCM) suscitent beaucoup d'intérêt en tant que solution pour baisser de la facture énergétique de l'industrie du ciment Portland et réduire l'impact écologique liée à la production du clinker. Ces ajouts sont souvent des déchets industriels qui peuvent être valorisés comme addition ou substitution au ciment. Le terme SCMs désigne en général des matériaux qui contribuent aux propriétés mécaniques et de durabilité du béton, à travers leur activité pouzzolanique et/ou hydraulique [13]. Donc les SCMs peuvent-être regroupés en deux familles : les ajouts hydrauliques et pouzzolaniques. La première famille est constituée de matériaux (p. ex. les laitiers des hauts fourneaux) qui peuvent réagir directement avec l'eau pour former des produits similaires à ceux du ciment. Tandis que la deuxième est composée par des matériaux qui réagissent avec la chaux pour générer des hydrates avec des propriétés liantes. Les mécanismes d'action de ces derniers peuvent être divisés en deux catégories : l'effet filler et la réaction pouzzolanique.

### 1.1.2.1 L'effet filler

Plusieurs études ont souligné que la seule présence physique des additions minérales influence la cinétique d'hydratation des phases majeurs du clinker, même si l'addition est inerte (p. ex. fillers calcaires) [17–20]. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet filler et il a deux mécanismes d'action :

- La substitution du ciment par une addition qui ne réagit pas (ou lentement), tout en gardant le même rapport eau/solide, implique une augmentation du rapport

eau/ciment réel. De plus, vu que les additions ne produisent pas d'hydrates, il y a un espace supplémentaire pour la formation des produits d'hydratation du clinker [17].

- D'autre part, les surfaces des additions peuvent aussi servir comme des sites de nucléation pour la croissance des hydrates du ciment. Comme illustré sur la Figure 1.2, cet effet est plus important pour les inclusions fines (p. ex. les fumées de silices) qui accélèrent significativement l'hydratation du clinker [21].

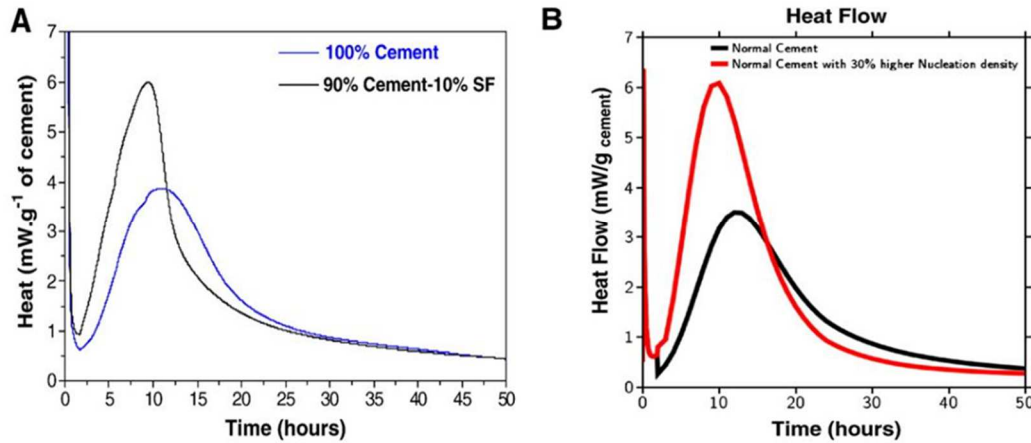


Figure 1.2 : Courbes de calorimétrie isotherme montrant : a) l'effet d'une substitution de 10% du ciment portland par des fumées de silices sur l'hydratation du clinker et b) une simulation de l'hydratation d'un ciment avec 30% de sites de nucléation additionnels [21]

### 1.1.2.2 La réaction pouzzolanique

L'utilisation des ajouts cimentaires existait déjà dans la Rome et la Grèce antique. Les habitants de ces derniers mélangeaient la pouzzolane (cendres volcaniques) à la chaux aérienne pour produire des mortiers. La norme ASTM C125-07 [22] définit les pouzzolanes comme étant : « des matériaux siliceux ou silico-alumineux, qui ne possèdent pas eux-mêmes de propriétés liantes mais qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes. » Similairement aux pouzzolanes naturelles, les ajouts cimentaires "artificiels" sont aussi des matériaux siliceux ou silico-alumineux (souvent amorphes) qui réagissent avec l'hydroxyde de calcium (chaux ou portlandite) pour former des C-S-H en présence d'humidité [13,23], selon l'équation générique 1.1.



Le rapport Ca/Si des C-S-H formés lors de la réaction pouzzolanique est inférieur à celui rencontré dans les pâtes de ciment portland [21]. De plus, l'introduction des SCMs comme substitution au ciment peut affecter les produits d'hydratation. Dans le cas des ajouts riches en alumine (p. ex. les cendres volantes et le métakaolin), les quantités des phases AFm et Aft peuvent varier [23,24]. D'autre part, une partie de l'aluminium est aussi introduite dans la structure des C-S-H pour former un type différent d'hydrates, les C-A-S-H [25–28].

### 1.1.2.3 La réactivité des ajouts cimentaires

La réaction pouzzolanique des ajouts commence avec la dissolution de la phase amorphe, suite à l'attaque nucléophile des ions  $\text{OH}^-$  sur la partie vitreuse de l'ajout [21]. Ceci implique que la réactivité des ajouts dépende fortement de l'alcalinité de la solution interstitielle du béton qui se développe au cours des premiers jours d'hydratation. Par conséquent, la réaction pouzzolanique est souvent négligeable durant les premières heures d'hydratation et l'influence de l'ajout sur la cinétique de réaction se résume principalement à l'effet filler. D'autre part, la pouzzolanité des ajouts dépend de plusieurs facteurs tels que la composition minéralogique (la quantité d'amorphe), la composition chimique (la quantité de calcium, silice et alumine réactive) et les propriétés physiques (p. ex. la surface spécifique) (Tableau 1.5). A cela s'ajoutent d'autres facteurs qui influencent la cinétique de réaction des ajouts tels que les conditions de mélange notamment la température, la durée de cure, le rapport eau/solide et la quantité de portlandite disponible pour réagir [13,21,29].

Tableau 1.5 : Propriétés pouzzolaniques et hydrauliques des ajouts cimentaires [13]

SCM	Pozzolanicity	Hydraulicity	Calcium content
Silica fume	XXXXX		Low (<1%)
Metakaolin	XXXXX		
Low-CaO fly ash	XXXX		↓
High-CaO fly ash	XXX	XX	
Slag	X	XXXX	High (>30%)

### 1.1.2.4 Les ajouts conventionnels

Les ajouts utilisés couramment sont : les cendres volantes F et C, les laitiers des hauts fourneaux, les fumées de silice et le métakaolin. Leurs caractéristiques physiques et chimiques sont résumées dans les Tableau 1.6Tableau 1.7. Les différents ajouts présentent des propriétés assez distinctes que cela soit au niveau des teneurs en silice, calcium et alumine ou encore la finesse et la forme [17,30]. Par exemple, les fumées de silices sont principalement constituées de silice amorphe et présentent une finesse 100 fois supérieure à celle des cendres volantes. Ces variations de propriétés vont impacter directement la cinétique d'hydratation du ciment (effet filler) ainsi que les hydrates formés, et par conséquent les propriétés des bétons [21].

Tableau 1.6 : Composition chimique typique des ajouts conventionnels [13]

	Low-calcium fly ash	High-CaO fly ash	Slag	Silica fume	Metakaolin
SiO <sub>2</sub>	56	32	36	97	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	18	10	0.52	45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.8	5.2	0.5	0.14	0.6
CaO	1.5	30	35	0.58	0.05
SO <sub>3</sub>	0.1	2.6	3.5	0.01	0.00
MgO	0.9	5.2	14	0.13	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.4	1.2	0.35	0.04	0.21
K <sub>2</sub> O	2.4	0.2	0.48	0.42	0.16
LOI	2.8	0.6	+1.7 <sup>a</sup>	1.5	0.51

<sup>a</sup> Slags increase in mass during ignition due to the oxidation of sulfides present in the slag.

Tableau 1.7 : Propriétés physiques des ajouts conventionnels [13]

Property	Low-CaO fly ash	High-CaO fly ash	Slag	Silica fume	Metakaolin
Mineralogy	Al-Si glass, inert crystalline phases	Ca-Al-Si glass, some Ca-Al glass, crystalline C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> S, C <sub>2</sub> S, MgO, and lime	Ca-Al-Si-Mg glass	Silicate glass	Al-Si in non-crystalline form
Shape	Spherical	Spherical	Angular crushed particles	Spherical	Angular porous particles
Median size (μm)	5–20	2–20	5–20	0.1–0.2	1–2
Surface area (m <sup>2</sup> /kg)	300–500	300–500	400–650	15,000–25,000	
S.G.	1.9–2.8	1.9–2.8	2.85–2.95	2.2–2.3	2.5
Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )			1200	130–430 (undensified)	
Nature of reaction	Pozzolanic	Pozzolanic and hydraulic	Hydraulic	Pozzolanic	Pozzolanic
Color	Gray	Gray to buff white	White	Dark gray to black	White

Source: Data from Mehta, P.K., in *Proceedings of the First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete*, ACI SP-79, Vol. 1, America Concrete Institute, Detroit, 1983, pp. 1–46.

### 1.1.3 La matrice cimentaire

La matrice cimentaire est un matériau polyphasique, qui est composé de phases solide, aqueuse et gazeuse. La structure de la matrice cimentaire ainsi que ses propriétés sont dictées par l'agencement de ces phases. Le solide est constitué des particules de ciment anhydres (ou partiellement hydratées) et/ou des différents hydrates tels que les C-S-H, la portlandite, l'ettringite, etc. La phase gazeuse est un mélange d'air et de vapeur d'eau et la phase liquide est la solution interstitielle [31].

### 1.1.3.1 La structure des C-S-H

Les C-S-H représentent environ 50 à 65% de la masse d'une pâte de ciment mature [14], et sont essentiellement responsables de ses propriétés liantes. La caractérisation de la (nano)structure des C-S-H a toujours été un sujet de débat durant les dernières décennies. Cela est dû au fait que le gel de C-S-H a une composition très variable et apparaît sous forme de bosse sur les diffractogrammes de rayons X. Il faut noter que les C-S-H ne sont pas des composés amorphes mais sont plutôt des matériaux avec une structure micro- ou nanocristalline dans laquelle l'ordre est conservé à courtes distances [32].

#### 1.1.3.1.1 Les analogues cristallins naturels : la tobermorite et la jennite

La nanostructure des C-S-H (et des C-A-S-H également) est souvent comparée à celle de deux minéraux silicatés naturels assez rares [33,34]: 14 Å tobermorite (ou Plombierite) et jennite, dont les structures sont complètement décrites aujourd'hui (Figure 1.3) [35,36]. Ces minéraux ont d'ailleurs permis d'expliquer certains modèles comme celui de Feldman et Sereda [37], qui proposaient une structure en lamelles pour les C-S-H.

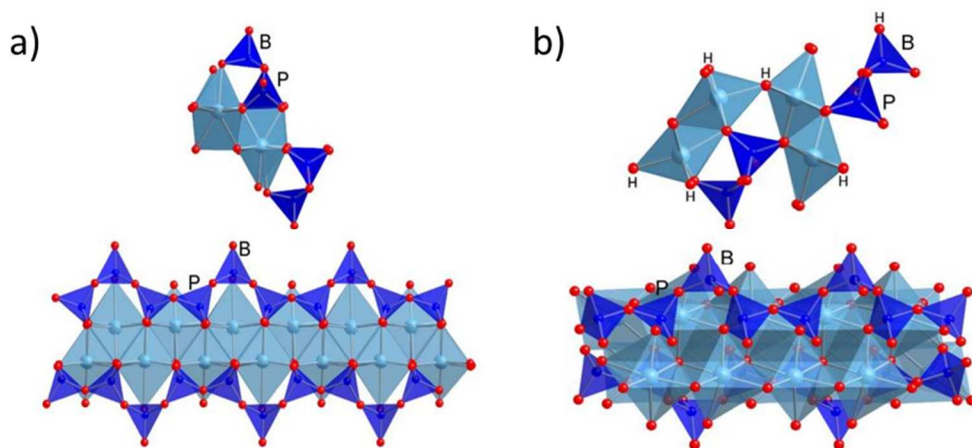


Figure 1.3 : Modèle structural de a) Tobermorite 14 Å et b) Jennite. Les tétraèdres pontants et non-pontants sont respectivement labellisés B et P. « H » représente les groupes hydroxyles. D'après les travaux de Richardson [38].

La formule chimique  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  de la tobermorite, qui semble être la plus proche de la structure des C-S-H, correspond à son état le plus hydraté. Ce minéral se compose de chaînes infinies de tétraèdres de silicium reliées entre elles par des atomes de calcium formant un plan. Chaque tétraèdre partage deux oxygènes avec les siliciums voisins pour former une structure de type dreierketten, qui consiste en un enchaînement à trois unités. En effet, sur trois tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$ , deux partagent leurs atomes d'oxygène restant avec un calcium du plan, tandis que le troisième, dit pontant, possède deux oxygènes non partagés. La charge générée est alors compensée par des protons ou des ions de calciums présents dans l'interfeuillet. D'autre part, la distance entre les ions de calcium, entourés par les chaînes silicates, est définie comme étant l'espacement entre couches. Cet espacement intercalaire dépend des quantités de calcium (ou d'autres éléments) et d'eau contenu dans l'interfeuillet, et peut aller de 11 à 14 Å [28,34].

La Jennite, dont la formule chimique est  $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , a une structure similaire à celle de la tobermorite, et est utilisée pour décrire les hauts rapports Ca/Si. En effet, la jennite a le même motif dreierketten que la tobermorite, sauf que chaque tétraèdre non-pontant ne partage qu'un seul oxygène avec un calcium du plan, la charge des ions calcium dans la couche principale étant compensée par un ion hydroxyde (groupes Si-O-Ca-OH) [36].

Tableau 1.8 : Formule chimique et rapport Ca/Si de la tobermorite et la jennite selon la longueur de la chaîne silicatée [27]

Mineral	14 Å tobermorite	jennite
Formula	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ca:Si	0.83	1.50
Ca:Si (MCL = 2)	1.25	2.25
Ca:Si (MCL = 2, each $\text{H}^+$ replaced by $0.5 \text{Ca}^{2+}$ )	1.50	-
Comments	Known as plombierite. It is the most hydrated of the tobermorite group which has other possible basal spacings (9 and 11 Å). They correspond to different degrees of hydration, i.e. water molecules in the interlayer region. It does not contain Ca–OH bonds.	All hydroxyl groups are bound to three calcium cations. No Si–OH groups are present in the natural structure. [19].

En théorie, les deux minéraux ont des chaînes de longueur infinie. Cependant, en supposant la rupture des chaînes silicatées au niveau des tétraèdres pontants (Figure 1.4), le rapport Ca/Si de la Jennite peut évoluer de 1,5 dans le cas des chaînes infinies à 2,25 pour des chaînes composées de dimères seulement. Pour la tobermorite, le rapport Ca/Si est compris entre 0,83 et 1,25 et peut augmenter jusqu'à 1,5 dans le cas où la charges des tétraèdres pontants est compensés par des ions calciums (Tableau 1.8).

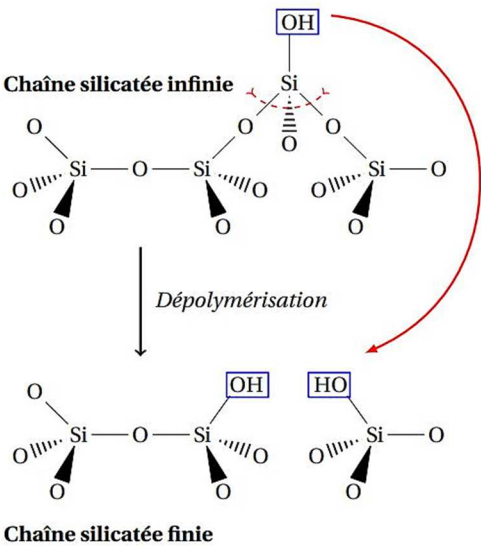


Figure 1.4 : Représentation schématique de la rupture la chaîne silicatée au niveau du tétraèdre pontant [39].



### 1.1.3.1.2 Evolution de la composition des C-S-H

Même si la structure des C-S-H présente des motifs *drieierketten* similaires à ceux de la tobermorite et de la jennite, leur longueur de chaînes silicatées n'est pas infinie comme dans les analogues naturels [33]. La composition des C-S-H reste donc très variable, et dépend particulièrement de la concentration en calcium de la solution avec laquelle ils sont en équilibre. Plusieurs études ont montré que le rapport Ca/Si des C-S-H purs (absence d'aluminium) évolue entre 0,66 à 2, en fonction de la concentration de calcium en solution [40–42]. La Figure 1.5 décrit cette évolution stœchiométrique des C-S-H alors que la ligne pleine représente les données de modélisation inclut dans la base thermodynamique CEMData2007. Ainsi, pour les pH faibles (i.e. Ca/Si faible), la formation de chaînes silicatées plus longues est privilégiée. *In contrario*, les pH élevés favorisent la formation de dimères par élimination des tétraèdres pontants.

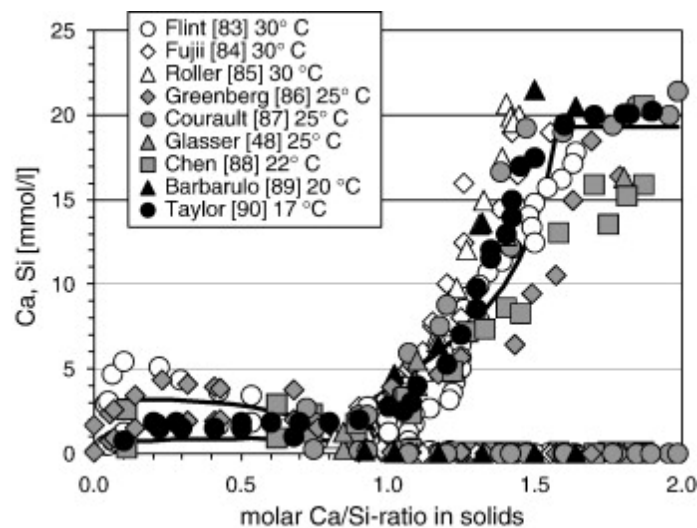


Figure 1.5 : Evolution du rapport Ca/Si de la phase solide en fonction de la concentration en Ca et Si dans la solution d'équilibre. Les données sont compilées de plusieurs études, d'après [40]

Au-delà d'un rapport Ca/Si=1,5, la solution devient sursaturée en calcium, ce qui entraîne la précipitation de la portlandite. Malgré le fait que les C-S-H, en équilibre thermodynamique avec une solution sursaturée en chaux, devraient avoir un rapport Ca/Si de 1,5, des points avec des rapports supérieurs sont observés expérimentalement (jusqu'à 2). Pour la plage de variation entre 0,66 et 1,5, une structure similaire à la tobermorite, même si elle est désordonnée, peut expliquer l'évolution du rapport Ca/Si [43,44]. Cependant, il subsiste toujours un débat sur le modèle le plus approprié pour décrire les rapports Ca/Si élevés observés.

Dans un premier temps, Taylor [4,33] a proposé un modèle structural tenant compte de la variabilité du rapport Ca/Si et basé sur deux phases, C-S-H(I) et C-S-H(II). La première serait proche de la tobermorite tandis que la deuxième s'apparenterait à la structure de la jennite. Ainsi, la tobermorite décrit les faibles rapports Ca/Si et la jennite les hauts rapports. Ceci

supposerait une transition entre les deux phases autour de 1,5 ; ce qui ne correspond pas aux observations expérimentales [44].

Cong et Kirpatrick [43], quant à eux, se sont appuyés sur des observations de résonance magnétique nucléaire (RMN) pour proposer un modèle se basant uniquement sur la tobermorite. Ils ont décrit des rapports entre 0,6 et 1,54 grâce à une structure désordonnée et des défauts dans les couches silicatées de la tobermorite 14 Å. Ce modèle propose de supprimer des segments de chaînes complets pour arriver à des rapports Ca/Si plus élevés. Similairement, Nonat et Lecoq [44] ont proposé un modèle se basant sur le remplacement des groupes silanols par l'addition de groupe Ca-OH dans l'interfeuillet. Ceci permet d'une part d'équilibrer la charge et d'autre part de décrire des rapports Ca/Si de 0,66 à 2 grâce à une structure similaire à la tobermorite.

D'autres auteurs ont suggéré que les C-S-H ont une structure de tobermorite et doivent être perçus comme une solution solide entre les silicates de calcium et la portlandite [45,46]. Ce modèle suppose une structure similaire à la tobermorite interstratifiée avec des couches d'hydroxyde de calcium avec différentes quantités d'eau liée. Cette hypothèse, par ailleurs, permet d'expliquer les rapports Ca/Si élevés rencontrés dans les pâtes de ciment. Richardson et Groves [34,38,47] ont proposé un modèle plus général qui inclut les deux points de tobermorite/jennite et de solution solide tobermorite-portlandite comme des cas particuliers. Ce modèle n'implique pas un arrangement structural particulier mais considère une structure dreierketten finie qui prend en compte la substitution du silicium par d'autres ions (p. ex. aluminium). Le déficit de charge des chaînes silicatées est compensé par des cations de calcium ou alcalins dans l'interfeuillet (Figure 1.6).

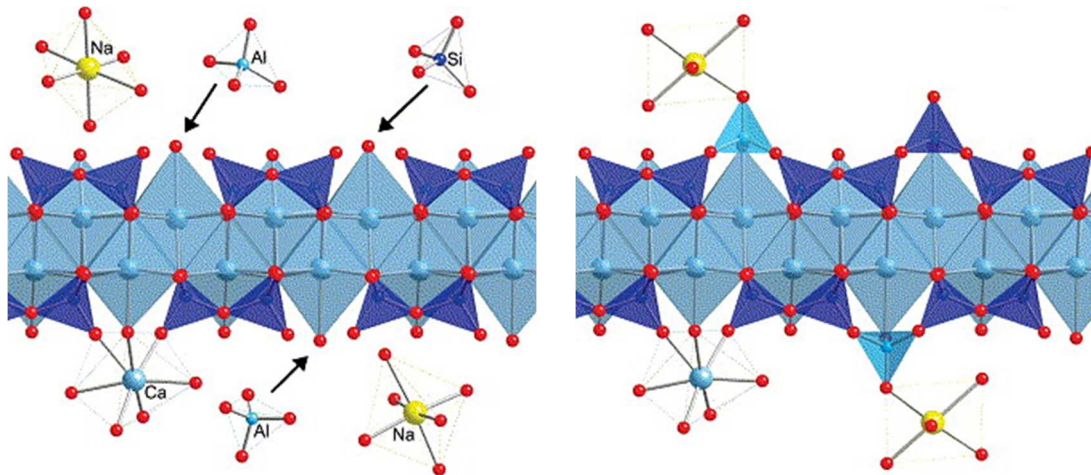


Figure 1.6 : Illustration schématique de la polymérisation d'une structure similaire à la tobermorite par l'insertion de monomères de silicium et aluminium [38]

Néanmoins, le terme "jennite-like structure" est classiquement utilisé pour référer au C-S-H avec des rapports Ca/Si élevés, même si les observations expérimentales semblent diverger entre les deux points de vue (i.e. tobermorite/jennite et tobermorite incluant des groupes Ca-OH) [41,48–51].



### *1.1.3.2 La porosité*

Lors de l'hydratation du ciment, le passage d'une suspension de particules à un solide s'accompagne d'une création d'un réseau poreux. Généralement, la porosité augmente avec le rapport E/C et décroît avec le temps de cure. Ainsi, le réseau poreux de la pâte du ciment est un système évolutif et irrégulier, souvent décrit grâce à une distribution fractale [52]. On distingue suivant la taille des pores, quatre classes de porosité :

- La macroporosité (de 15  $\mu\text{m}$  à 1 mm) est constituée des grands pores résultant des bulles d'air piégées ou entraînées et dans certains cas, de l'excès dans l'eau de gâchage.
- La porosité capillaire (de 10 nm à 15  $\mu\text{m}$ ) dont le volume est considéré identique au volume d'eau libre, et par conséquent dépend du rapport eau sur liant et du degré d'hydratation du ciment.
- La porosité de gel (entre 0,5 et 10 nm) qui est constituée de l'eau adsorbée (physiquement liée) sur la surface des C-S-H et des petits pores capillaire avec une faible tension de surface. Cette porosité est indépendante du rapport E/L.
- La nano-porosité (< 0,5-1 nm) qui est formée par l'eau chimiquement liée à la phase solide et faisant partie de la structure des hydrates formés (i.e. entre les couches minérales des C-S-H).

### *1.1.3.1 Les grains anhydres dans la pâte de ciment*

Le calcul du degré d'hydratation dans la pâte de ciment permet d'optimiser le mélange et d'estimer la quantité d'hydrate formé. Traditionnellement, le degré d'hydratation du ciment est évalué à partir de la perte d'eau liée entre 105 et 1000°C. Pour un ciment Portland ordinaire (type I) complètement hydraté, cette valeur est de l'ordre de 0,23-0,25 g par g de ciment [17]. Powers et Brownyard ont été les premiers à introduire les notions d'eau chimiquement liée (non évaporable) et eau de gel (dans les pores de gel) [53,54]. Moyennant des hypothèses et en s'appuyant sur les résultats des isothermes d'absorption d'eau, ils ont élaboré un modèle empirique permettant de calculer le degré d'hydratation du ciment ainsi que les fractions volumiques des hydrates. Dans leur modèle, le rapport E/C doit être supérieur à 0,42, comme seuil critique, pour que le ciment s'hydrate complètement (pas de source d'eau extérieure).

Cependant, le calcul du degré d'hydratation devient beaucoup plus complexe pour des ciments composés. Ceci revient au fait que la réaction du ciment et de l'ajout se produisent simultanément et donc il est difficile de dissocier la perte d'eau liée relative à chaque matériau [21]. Dans cette optique, d'autres méthodes ont été développées pour quantifier les anhydres dans la pâte de ciment tels que l'analyse quantitative par diffractométrie de rayons X, par calorimétrie, par dissolution à l'acide, par analyse des images de microscopie à balayage électronique, par résonance magnétique nucléaire, etc. Cependant, une méthode rapide, fiable, disponible et précise reste à définir [30].

### 1.1.3.2 L'influence des SCMs

La Figure 1.7 montre la représentation des matériaux cimentaires et des produits d'hydratation dans le diagramme ternaire  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Comme présenté dans la partie 1.1.1.3, les phases majoritaires qui résultent de l'hydratation du ciment sont : les AFt, les AFm, la portlandite et les C-S-H avec un rapport Ca/Si avoisinant 1,7-1,8 [12].

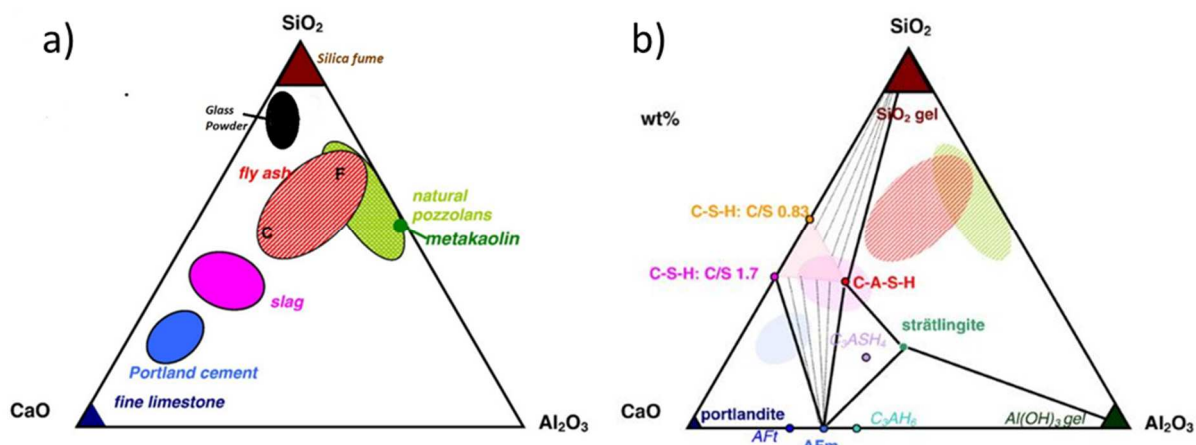


Figure 1.7 : Représentation de (a) ajouts cimentaires et (b) produits d'hydratation dans un diagramme ternaire  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , adapté de [21]

La présence d'additions riches en silice (p. ex. fumées de silice) tend à diminuer le rapport Ca/Si des C-S-H vers 0,83 (i.e. augmenter la longueur de chaîne silicaté) [55,56]. Similairement, les cendres volantes baissent le rapport Ca/Si des C-S-H, mais aussi apportent de l'aluminium au système ce qui va favoriser la formation des C-A-S-H et les phases aluminoferrites (Tableau 1.9) [24,26]. Quant au laitier de haut fourneau, il a une composition similaire au ciment et peut, à dosage élevé, influencer le type d'hydrates formés (p. ex. hydrotalcite) [57–59]. Une vue d'ensemble de l'évolution des produits d'hydratation peut être donnée par la modélisation thermodynamique [21], comme illustré dans la Figure 1.8.

Tableau 1.9 : influence des ajouts cimentaires sur la composition des C-S-H [27]

Blend	SCM [%]	Ca:Si	Al:Si	MCL	W:S	T [°C]	Time	Ip Morphology	Op Morphology
OPC	0	1.7-1.8	0.05	3.3-5	0.4	20	1y, 26y	Fine	Fibrillar
OPC-Slag##	10	1.6	0.12	6.7	0.4	20	20y	Fine (Ip and Slag rim)	Fibrils to foil
	90	1.18	0.18	14.3					
OPC-FA#	30	1.57	0.2	15.6	-	55	1 mth	Low density foil Fibrillar in FA	Foil and fibrils
OPC-MK**	20	1.43	0.25	11	0.55	25	1 mth	Fine	Foil-like
OPC-SF*	50	0.7-0.8	-	8.5	0.7	40	3 mths	20% SF: Fine >50% SF: foil	Foil-like

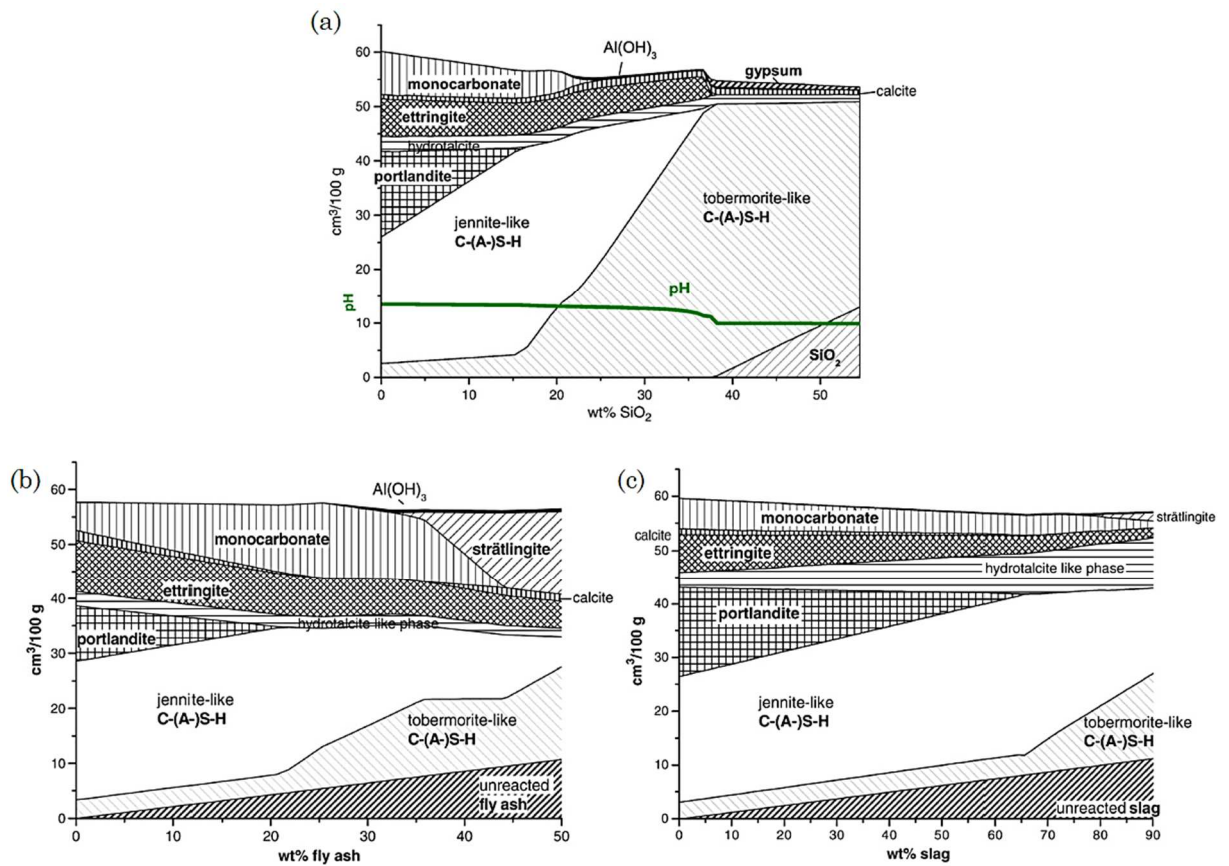


Figure 1.8 : Modélisation thermodynamique de l'hydratation des ciments composés : (a) fumées de silice, (b) cendres volantes de classe F et (c) laitiers des hauts fourneaux. Des hypothèses sont établies à l'égard du degré de réaction des ajouts [21].

Après avoir présenté les mécanismes d'hydratation du ciment et des ajouts conventionnels, les propriétés de la poudre et des cendres des boues de station d'épuration sont abordées respectivement dans les deuxième et troisième parties de ce chapitre.

## I.2 LE VERRE

### I.2.1 La composition du verre

Aujourd'hui, le nom « verre » au sens large du terme regroupe un grand nombre de solides amorphes. On peut trouver non seulement des verres minéraux, mais aussi des verres organiques et même des verres métalliques. La famille des verres sodo-calciques à elle seule représente plus de 90% des verres produits [60]. Elle fait partie intégrale de notre vie quotidienne à travers ses innombrables applications : bouteilles, vitrage, flaconnage, gobeletterie, etc. Ces verres sont obtenus à partir de formulations typiques à base de silice auxquelles sont ajoutés des éléments complémentaires pour affiner les propriétés du produit fini.

Le verre est obtenu à partir du refroidissement brusque d'un liquide entraînant sa vitrification. Sa structure non cristalline, dans laquelle l'ordre est conservé à courte distance seulement, est semblable à celle d'un liquide. Son état vitreux est donc caractérisé par un désordre similaire à celui d'un liquide qui tend à cristalliser. Cependant, sa cinétique de cristallisation est, en général, suffisamment lente pour que le matériau apparaisse comme stable pour l'œil humain.

Le réseau du verre, désordonné à grande échelle, est basé sur des éléments "formateurs de réseau", qui sont en général des éléments de valence élevée comme le silicium, le bore, le phosphore, etc. En comparant, par exemple, la structure de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) cristalline et celle de la silice vitreuse, on remarque que dans les deux cas les éléments formateurs sont des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (ordre à courte distance). Cependant, la silice cristalline est formée à partir d'un empilement régulier de ces tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (elle a un ordre à grande distance), contrairement à la silice vitreuse qui est considérée comme un empilement anarchique de ces éléments formateurs (Figure 1.9).

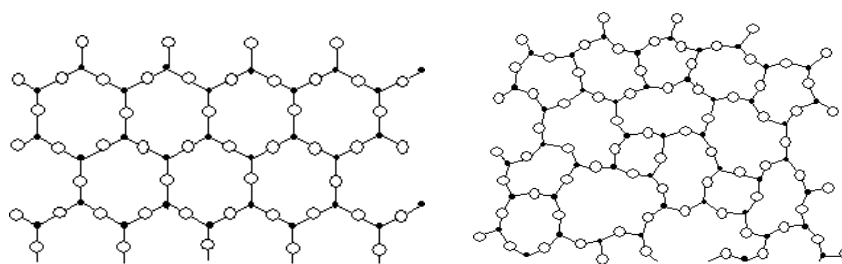


Figure 1.9 : Schéma bidimensionnel représentatif des états de la silice : à gauche la silice cristalline (cristobalite) et à droite la silice vitreuse [60]

Des "modificateurs de réseau" sont aussi souvent introduits dans le verre. Ces éléments sont ajoutés pour équilibrer les charges ou encore modifier le réseau cristallin. Les oxydes alcalins de formule  $\text{M}_2\text{O}$ , dits "fondants", provoquent des coupures dans le réseau continu de silicium. Cette discontinuité dans le réseau entraîne une diminution de la température de fusion et de la viscosité, ce qui permet une économie d'énergie et une facilité de mise en œuvre. Cependant, l'ajout d'alcalins affecte la résistance du verre aux attaques chimiques et augmente sa solubilité

dans l'eau. Des alcalins terreux tel que CaO (le plus utilisé) ou ZnO, dits "stabilisants", sont alors introduit pour remédier à ce problème. En plus de fixer les oxygènes non-pontants résultant de l'introduction d'alcalins, les stabilisants peuvent conférer d'autres propriétés telles que l'éclat ou l'élasticité. Pour les verres sodocalciques, la soude (Na<sub>2</sub>O) est utilisée comme fondant et la chaux comme stabilisant, expliquant leur dénomination.

Les formulations du verre comportent aussi des traces de divers oxydes métalliques, comme le fer, le titane, le zinc, le cobalt ou encore le chrome. Ce sont soit des impuretés, soit des ajouts permettant de donner une teinte au verre. La composition typique du verre creux, utilisé pour les bouteilles, est donnée par le Tableau 1.10.

Tableau 1.10 : Composition chimique des différents types de verre [61]

Constituent	Verre sodo-calcique	Verre au plomb	Verre borosilicate
SiO <sub>2</sub>	70-73	60-70	60-80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	1.7-2.0	-	1-4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06-0.24	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0.1	-	-
CaO	9.1-9.8	1	-
MgO	1.1-1.7	-	-
BaO	0.14-0.18	-	-
Na <sub>2</sub> O	13.8-14.4	7-10	45
K <sub>2</sub> O	0.55-0.68	7	-
PbO	-	15-25	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	10-25

<sup>a</sup> Contenu élevé dans le verre ambré <sup>b</sup> Présent uniquement dans le verre vert

## 1.2.2 La poudre de verre dans le béton

L'utilisation du verre dans l'industrie cimentaire a reçu une attention particulière au cours des dernières décennies. Au-delà des motivations économiques, la poudre de verre offre la possibilité de construire d'une manière durable, rationnelle et écologique. Plusieurs études [62–67] ont montré que l'incorporation des verres dans les bétons en tant que granulats augmente le risque de la réaction alcali-grulats (ASR). Il en résulte alors un gonflement du béton et une dégradation de ses propriétés mécaniques et sa durabilité. La substitution partielle du ciment par la poudre de verre finement broyée, quant à elle, semble avoir un effet bénéfique sur la résistance et les propriétés de transport du béton. L'amélioration de la performance des bétons est attribuée à la réactivité pouzzolanique de la poudre de verre qui semble « bonifier » la microstructure du béton.

### 1.2.2.1 Réactivité des verres

L'inclusion du verre dans un béton peut provoquer deux pathologies différentes [64]. D'une part, les granulats riches en silice amorphe, à l'instar des granulats de verre, peuvent réagir avec les alcalins (la réaction alcali-silice) présents dans la solution interstitielle du béton pour

former un gel silico-alcalin. Ce gel provoque un gonflement et l'apparition de fissures dans le béton entraînant ainsi une chute de ses performances mécaniques et de durabilité [68,69]. D'autre part, les mêmes matériaux finement broyés tendent à réagir avec la chaux libre du ciment pour former des hydrates ayant des propriétés liantes (réaction pouzzolanique) [70–73]. L'activité pouzzolanique des fines de verre se réfère à la réaction des particules amorphes avec la portlandite pour former des C-S-H de faibles rapports Ca/Si ( $<1,4$ ) [4,13,21]. Cette réaction est reconnue pour sa contribution à l'amélioration de quelques propriétés du béton comme la résistance mécanique et la durabilité vis-à-vis des agents pathogènes externes comme les chlorures. L'absence de la réaction alcali-silice lors de l'utilisation des fines de verre fait toujours objet de débat et sera discutée en détail dans le chapitre 3. La Figure 1.10 met en avant le rôle primordial que joue la finesse du verre dans sa réactivité au sein de la matrice cimentaire.

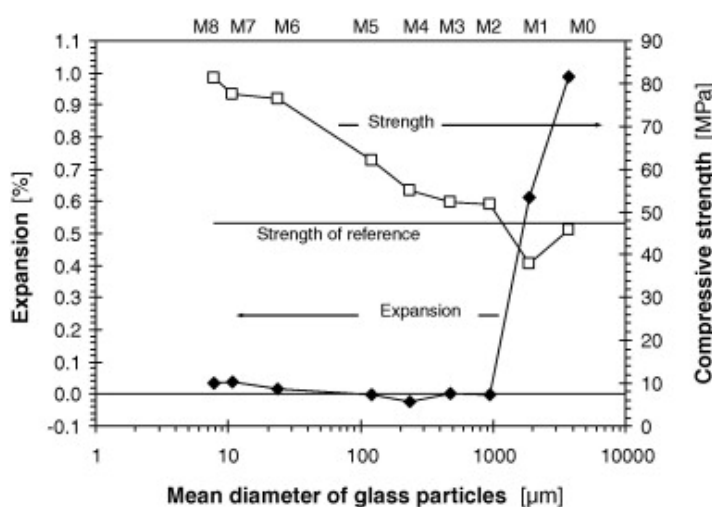


Figure 1.10 : Influence de la taille des particules de verre sur l'expansion et le développement de la résistance à la compression [64]

En plus de la granulométrie du verre broyé, plusieurs facteurs influencent sa réactivité pouzzolanique dans le système tel que le dosage en ajout, la composition du verre, l'alcalinité du ciment ou encore la température de cure. Schwarz et al. ont montré que, pour une substitution de 5% à 20% et pour des diamètres inférieurs à 100 μm, la poudre de verre présente un niveau de pouzzolanicité supérieur à celui des cendres volantes [74]. De même, les résultats obtenus par Shao et al., Chen et al. et Lee et al. rejoignent ceux de Idir et al. [70], montrant que pour un diamètre inférieur à 75 μm la réaction pouzzolanique est largement favorisée [66,75,76]. En dessous du tamis #100 (150 microns), nombreuses sont les études qui conviennent que le gonflement global des éprouvettes satisfait la valeur de référence (valeur maximale de 0,1% à 14 jours) en accord avec la norme ASTM C1260-94 [77]. Par conséquent, on peut conclure que la taille du verre broyé est étroitement liée à sa réactivité (pouzzolanique ou ASR) : plus la taille de particule est fine, moindre est l'expansion du béton. Toutefois, Shayan et al. [62] ont affirmé que des particules de verre très fines peuvent aussi produire une expansion délétère quand la teneur en verre devient élevée. D'ailleurs, la majorité des études recommande de ne pas dépasser le seuil des 40% de substitution, puisque les propriétés des

mortiers/bétons tendent à décliner à mesure que leur teneur en verre augmente [62,72,74,75]. D'un autre côté, l'augmentation de la température de cure améliore la réactivité de la poudre de verre. Les résultats des essais de compression, réalisés sur des mortiers, indiquent que la température influence plus l'activité pouzzolanique de la poudre de verre plus que celle des cendres volantes [78].

L'effet de la composition chimique du verre (i.e. couleur du verre) n'a pas été très approfondi vu que la sélection des verres au niveau du processus de recyclage n'est pas très évidente. Toutefois, quelques rares études ont montré que la substitution partielle (dans la limite de 20%) par des verres blancs semble montrer de meilleures résistances mécaniques au bout de 90 jours, suivi du verre vert puis du verre brun [65,68,79]. En ce qui concerne l'expansion (voir Figure 1.11), le verre vert semble moins entraîner la réaction alcali-granat comparé au verre brun et blanc lorsqu'ils sont broyés grossièrement. Cependant, quand le verre est broyé finement (tamis #50 et plus), la couleur du verre n'affecte pas l'expansion des mortiers.

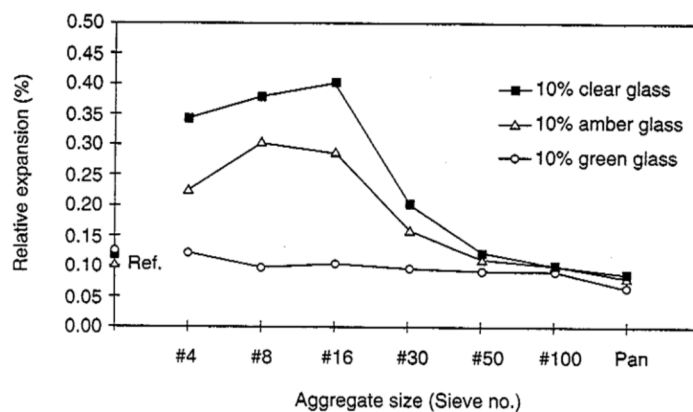


Figure 1.11 : L'expansion relative des mortiers contenant trois types de verre en fonction de leur taille. [68]

### 1.2.2.2 Propriétés à l'état frais

L'incorporation de la poudre de verre semble diminuer légèrement l'ouvrabilité du béton. Cela a été constaté à travers la diminution de l'affaissement au cône d'Abrams et l'augmentation de la demande en superplastifiant dont font preuve les bétons à faibles rapports E/L [80,81]. Ce comportement pourrait être expliqué par la réduction du module de finesse et la morphologie des particules. Néanmoins, l'effet de la poudre de verre sur la maniabilité du béton reste négligeable pour des rapports E/L > 0,5 [81,82]. D'autre part, la teneur en air des mortiers/bétons tend à augmenter avec l'addition de la poudre de verre [82,83].

L'hydratation du ciment à jeune âge est aussi affectée par l'ajout des particules de verre [75,84,85]. En effet, la concentration élevée en alcalins apportés par la dissolution du verre (qui contient environ 13% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) dans la solution interstitielle devrait accélérer l'hydratation au jeune âge de la pâte de ciment [86]. Il est bien documenté que les ions alcalins augmentent la solubilité des phases du clinker provoquant alors une accélération de la cinétique des réactions d'hydratation [87–89]. In contrario, Schawrz et al. [74] ont avancé que la quantité d'alcalins mobilisée par la poudre de verre n'est pas suffisante pour accélérer l'hydratation ou améliorer

la résistance à jeune âge. D'autre part, les C-S-H produits ont la faculté de piéger des quantités significatives d'alcalis comparés aux C-S-H classiques ( $C/S \sim 1.75$  [12]) formés dans un matériau basé ciment Portland ordinaire. En effet, ces structures à faible rapport  $Ca/Si$  tendent à avoir une composition proche de C-(N,K)-S-H, parfois avec un rapport de  $(Na+K)/Si$  allant jusqu'à 0,2 [26,52,90,91].

### 1.2.2.3 Propriétés à l'état durci

Si à l'état frais, le béton demande une bonne maniabilité pour sa mise en place, à l'état durci, il doit assurer des performances de résistance et de durabilité pour garantir ses fonctions tout le long de sa durée de vie. Donc, l'étude des propriétés mécaniques et la vérification des indicateurs de durabilité des bétons/mortiers s'imposent. Malgré la forte teneur en alcalins du verre, les études ont montré que le risque de l'ASR peut être réduit en utilisant des particules fines. Quelques auteurs ont même montré que la poudre de verre améliore les propriétés de durabilité tel que l'adsorption, la perméabilité aux chlorures ou encore la résistance au gel-dégel [70,72,74,75,81].

Les résultats obtenus sur des bétons (de rapport E/L compris entre 0,4 et 0,55 et des teneurs en poudre de verre inférieures à 30%) ont montré que l'indice d'activité de la poudre de verre dépasse généralement les 95% au bout de 91 jours [80–82]. Cependant, la résistance mécanique à 28 jours des mélanges de ciment composé est souvent inférieure à celle d'un mélange de référence [72,74]. Ceci est expliqué par l'effet de dilution du ciment et la réactivité pouzzolanique limitée des ajouts [82]. Quant au module d'élasticité, il semble plutôt in affecté à long terme par l'incorporation de la poudre de verre, même s'il est légèrement abaissé dans un premier temps.

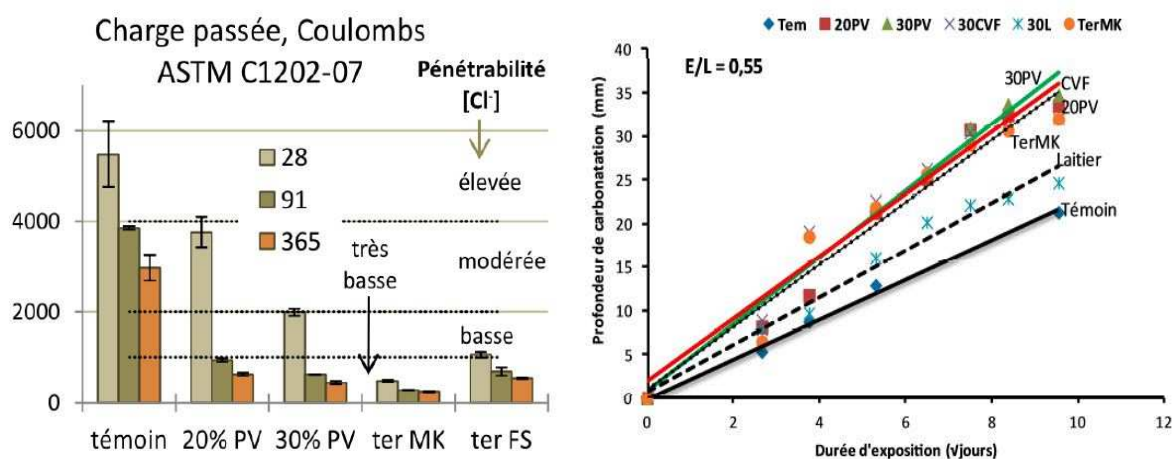


Figure 1.12 : (a) Perméabilité aux ions chlorures (coulombs) [52] et (b) profondeur de carbonatation (mm) [81] pour des bétons ( $E/L=0,55$ ) contenant de la poudre de verre (PV), métakaolin (MK), fumées de silices (FS), cendres volantes F (CVF) et laitier (L)



En plus de ses effets sur les propriétés physiques, la durabilité du béton est également affectée par l'incorporation de la poudre de verre. En effet, comme le montre la Figure 1.12(a), la perméabilité aux ions chlorures est fortement améliorée en particulier sur le long terme [52,81,82,92]. Cette amélioration est expliquée par la consolidation de la microstructure du béton, par le remplissage des pores par les fines de verre, par l'effet accéléré de l'hydratation du ciment ainsi que par la consommation de la portlandite en vue de la formation des C-S-H [81,85]. Cependant, même si ce dernier facteur semble favorable à la résistance aux chlorures, il rend les bétons plus susceptibles à la carbonatation suite à la diminution de la teneur en portlandite (ainsi que de toute la matière carbonatable de manière générale) de la matrice cimentaire (Figure 1.12(b)). Par conséquent, l'incorporation de poudre de verre est efficace vis-à-vis de la corrosion induite par les chlorures, mais l'est relativement peu vis-à-vis de celle déclenchée par la carbonatation [81]. Le comportement pouzzolanique de la poudre de verre peut être comparable à celui des cendres volantes [74].

Après mûrissement, l'attaque sulfatique externe semble aussi avoir moins d'effet sur les bétons à la poudre de verre [81]. Cette tendance est prévue étant donné que la perméabilité de ces bétons est fortement améliorée grâce à la réaction pouzzolanique, qui affine la porosité de la matrice cimentaire. Il faut noter que les ions sulfates sont plus grands que les ions chlorures, donc une pénétrabilité réduite de ces derniers laisse penser à une meilleure résistance vis-à-vis de l'attaque sulfatique externe [81].

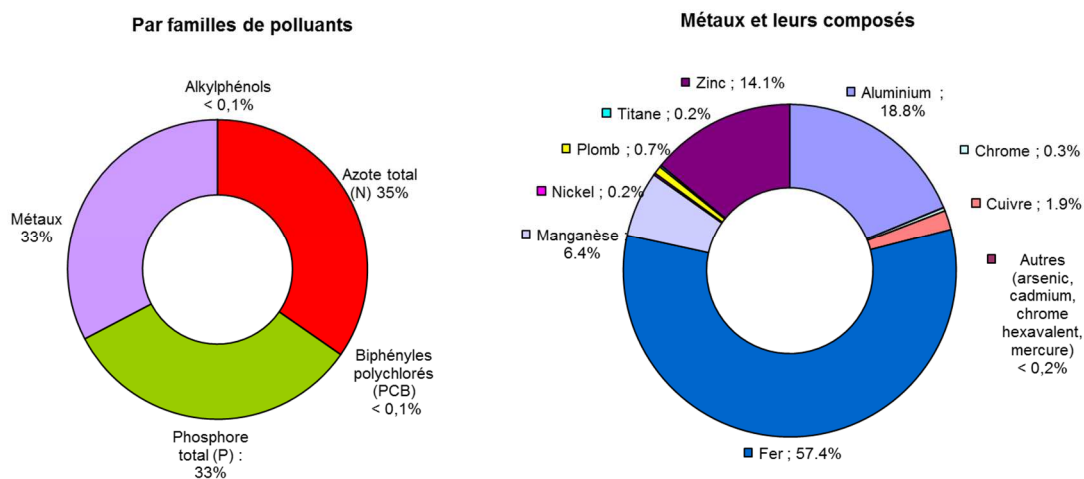
## I.3 LES CENDRES DES BOUES D'EPURATION CALCINEES

À l'échelle mondiale, le traitement des eaux usées constitue un enjeu majeur de santé publique. Plusieurs procédés sont utilisés pour la gestion des boues d'épuration qui résultent du traitement des eaux usées : l'épandage après chaulage, le stockage en centre d'enfouissement technique, la digestion anaérobie, le compostage, l'incinération. Cette dernière méthode reste largement mise en œuvre (20% des boues d'épuration en France) (Eurostat, 2011) puisqu'elle permet des réductions significatives des masses et volumes des boues. De plus, elle permet de réduire les nuisances, désinfecter et limiter les émissions d'odeurs comparée au traitement biologique et au stockage. Cependant, l'incinération génère des effluents gazeux et des résidus solides minéraux qui nécessitent aussi une gestion appropriée. La valorisation de ces sous-produits, notamment la cendre résiduelle, a fait l'objet de plusieurs études. Parmi les applications les plus récentes, on trouve l'utilisation de ces cendres dans le domaine de la construction [93–108].

### I.3.1 L'origine des boues de stations d'épuration

Les boues des STEP sont les résidus majeurs formés après le traitement des eaux usées acheminées par les ouvrages municipaux d'assainissement. Ce traitement est nécessaire, avant le rejet en milieu naturel, à cause des enjeux sanitaires majeurs relatifs à ces effluents liquides chargés de polluants.

Emissions de polluants dans le sol en 2011, déclarées par les ICPE  
En %



Source : Medde-DGPR, registre national des émissions polluantes et des déchets. Traitements : SOeS, 2013.

Figure 1.13 : Émissions de polluants dans le sol en 2011, déclarées par les ICPE [109]

La toxicité des eaux usées (Figure 1.13) dépend essentiellement de leurs sources qui peuvent être classées comme suit :

- Eaux urbaines provenant des ménages domestiques souvent chargées en matière organique (matière biodégradable, graisses, produits de nettoyage, cosmétiques et médicaux versés directement dans l'évier...). La collecte, grâce à un réseau de conduites souvent rouillées, participe davantage à la contamination de ces eaux.
- Eaux pluviales, généralement acheminées par le réseau des eaux domestiques, qui sont aussi polluées par des hydrocarbures, huiles, pneus, fumées industrielles, des métaux lourds suite au ruissellement sur les chaussées, les surfaces de maisons...
- Eaux industrielles, dont la composition dépend du secteur d'activité, sont les responsables essentiels de la contamination des eaux usées. Les eaux provenant de l'industrie, souvent traitées que partiellement, contiennent des éléments toxiques comme des métaux lourds, des substances chimiques, des acides... Ces rejets sont souvent contraints à des réglementations et sont acheminés vers des stations spécialisées pour le traitement de ce type d'eaux usées.

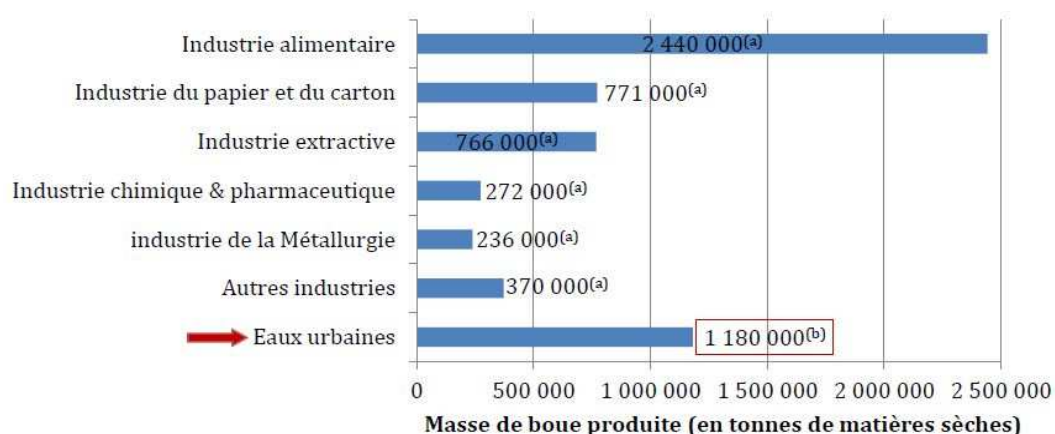
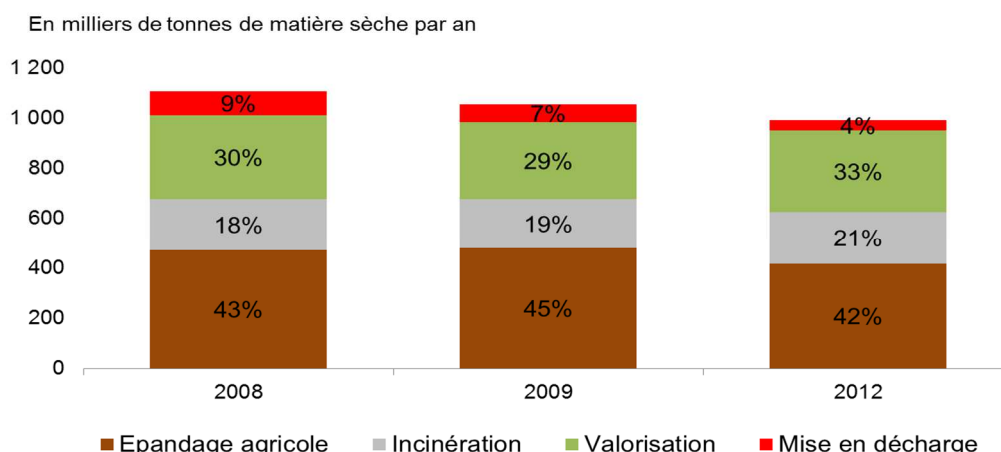


Figure 1.14 : Production de boues de traitement des eaux en France d'après les statistiques fournies par MEEDAT en 2009 [82]

En 2010, les statistiques sur les déchets montrent qu'environ 15 Mt de produit brut, soit 1,5 Mt de boues sèches de STEP, sont produites en France (Figure 1.14). Les moyens d'élimination principaux de ces sous-produits sont l'épandage agricole, l'incinération, la valorisation et la mise en décharge (Figure 1.15). L'immersion étant bannie à cause des restrictions réglementaires et l'épandage étant limité par les polluants présents dans les boues, le développement d'autres filières de valorisation est devenu rapidement sujet d'actualité. Dans cette optique, l'incinération constitue une alternative intéressante à la mise en décharge et à l'utilisation en agriculture.

## Traitement des boues de STEU de 2008 à 2012



**Note :** la valorisation désigne le compostage (produit ou déchet) ou la valorisation industrielle.

**Source :** agences de l'eau, base des eaux résiduaires urbaines (BDERU), 2012

Figure 1.15 : Destinations de boues des stations d'épuration en France entre épandage agricole, incinération, valorisation et mise en décharge [110]

Malgré le fait que l'incinération réduit considérablement les volumes des matières résiduelles, elle ne permet pas une élimination complète. En effet, chaque tonne de boues incinérées conduit à la formation d'environ 330 kg de cendres. Ces dernières peuvent être classées en deux catégories : les mâchefers (Bottom ashes) qui sont des particules grossières qui restent dans le foyer de combustion et des cendres volantes qui sont entraînées par l'air lors de la combustion et sont récupérées par les systèmes de filtration. Ces sous-produits suscitent donc d'autres problématiques puisqu'ils ne sont pas recyclables et sont considérés comme polluants. Souvent, ces cendres sont récoltées et acheminées en décharges comme recours ultime. Une utilisation des mâchefers dans le domaine de la construction pourrait donc constituer un débouché viable et intéressant pour ces matériaux.

### I.3.2 La composition des cendres des boues d'épuration calcinées

Le principal obstacle rencontré lors la valorisation de ces cendres (SSA : sewage sludge ash) est leur grande variabilité. Ceci est dû essentiellement aux différentes provenances des boues calcinées (eaux pluviales, domestiques ou industrielles) ainsi qu'aux conditions d'incinération qui affecte énormément leur structure cristalline. Par conséquent, les résultats obtenus sur un échantillon de cendres ne peuvent pas être généralisés systématiquement. En effet, le pourcentage massique des oxydes présents dans les cendres des boues de STEP varie sur une plage assez étendue. Pour remédier en quelque sorte à ce problème, une étude de variabilité a été effectuée sur des SSA extraites de différents types de station d'épuration et ayant subi différents types de traitements, pour ensuite choisir un matériau qui reste dans la plage moyenne observée dans la littérature. Dans le Tableau 1.11, la variabilité des SSA est étudiée à partir des données présentes dans la littérature [96–100,104,111–121]

Tableau 1.11 : Étude de la variabilité des cendres des boues de STEP Calcinées

	Moyenne	Écart type	Valeur max	Valeur min	Coeff de variation
<b>SiO<sub>2</sub></b>	32,57	11,86	63,31	11,86	36%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,07	5,74	31,30	4,47	44%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,87	6,09	24,40	3,20	51%
<b>CaO</b>	17,90	8,49	36,92	7,00	47%
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	12,57	6,07	23,40	0,25	48%
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,87	1,15	5,04	0,01	61%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,89	0,58	2,20	0,13	66%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,23	0,74	2,77	0,06	60%
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,16	0,42	1,90	0,41	36%
<b>MgO</b>	2,16	0,73	3,63	0,73	34%
<b>MnO</b>	0,18	0,11	0,35	0,06	60%

Certains travaux ont proposé une compatibilité voire une affinité des cendres des stations d'épuration avec les liants hydrauliques classiques à l'instar du ciment [82,96,97,117,122–126]. En effet, une première approximation place les SSA sur le diagramme ternaire SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un domaine intermédiaire entre les laitiers de hauts fourneaux et les pouzzolanes naturelles (Figure 1.16). Ceci permet d'envisager une certaine activité pouzzolanique ou/et hydraulique de ces matériaux. Cependant, l'analyse minéralogique des SSA montre qu'une grande partie de la silice est insoluble, puisqu'elle provient du quartz. Le calcium, quant à lui, est combiné avec des sulfates (le gypse, l'anhydrite) ou des phosphates (phosphates de calcium) [96]. On note aussi une présence mineure d'autres éléments provenant des phases minérales comme la calcite, l'hématite, la magnétite ou encore des micas, des feldspaths [96,127,128].

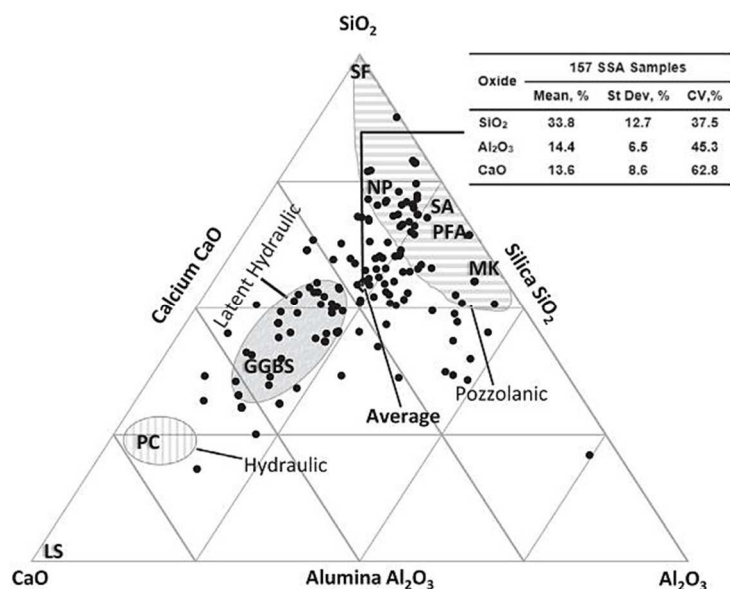


Figure 1.16 : Diagramme ternaire (SiO<sub>2</sub>/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) des matériaux cimentaires : PC = Portland cement, GGBFS = ground granulated blast furnace slag, PFA = pulverised fuel ash, MK = metakaolin, SA = shale ash, NP = natural pozzolan, SF = silica fume and LS = limestone [97]

En plus de leur teneur en silicium, calcium et en aluminium, les cendres de boues d'épuration présentent souvent de fortes teneurs en phosphates de calcium qui sont en grande partie sous forme d'hydroxapatites (HAP)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et/ou whitlockites  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [96,111,113,127–130]. Cependant, ces deux composés sont dotés de formes cristallines stables et peu solubles [96], donc leur effet retardateur de prise n'est pas aussi conséquent que les ions orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  (provenant de la dissolution de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ) [131,132]. De plus, les SSA contiennent aussi la plupart du temps des traces de métaux lourds, notamment le zinc, le cuivre ou encore le chrome [97,133]. Ainsi, un intérêt particulier devrait être porté à l'impact environnemental de l'utilisation de ces cendres dans le ciment. En effet, l'exposition du béton à des attaques chimiques pourrait éventuellement provoquer un relargage préjudiciable de polluants dans la nature [96]. Finalement, les teneurs moyennes en sulfates et en alcalins des cendres issues des stations d'épuration sont légèrement supérieures aux valeurs préconisées pour les cendres volantes (NF EN 450-1 2007 ; ASTM C618-03).

### **1.3.3 Les cendres des boues d'épuration dans le béton**

Plusieurs options de valorisation des boues de station d'épuration ont été explorées [114,125,134,135]. Certaines techniques sont privilégiées par rapport à d'autres pour leur rentabilité économique, leur impact environnemental ou encore pour leur respect de la réglementation. L'incorporation des boues de stations d'épuration dans le domaine de la construction ne date pas de très longtemps [2], mais reste une filière de valorisation très intéressante. En effet, les matériaux de substitution tels que les cendres volantes du charbon ou les fumées de silice ont montré une compatibilité satisfaisante avec les matériaux cimentaires, et ont été adoptées depuis. Dans cette perspective, plusieurs études ont traité les effets des boues de STEP comme ajout cimentaire et cela sous différentes formes : brutes, déshydratées, séchées ou calcinées.

#### ***1.3.3.1 Réactivité des cendres des boues d'épuration calcinées***

Leur teneur en oxydes place les SSA proches des régions des matériaux hydrauliques latents et pouzzolaniques, ce qui exhibe leur potentiel d'utilisation dans la matrice cimentaire. Cependant, la littérature semble être d'accord sur le fait que l'activité pouzzolanique des cendres des boues calcinées reste très limitée par rapport aux autres ajouts classiques [82,96,97,117,122–124]. Cela est dû à la faible teneur en oxydes responsables de la réaction pouzzolanique (en particulier  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans la matrice cimentaire. De plus, une fraction de ces oxydes est sous forme de cristaux peu solubles qui ne participent donc pas à la réaction [96,127]. Le suivi de la consommation de portlandite et l'indice d'activité à long terme ont soulevé l'hypothèse d'une réactivité pouzzolanique de ces cendres comme ajout cimentaire [96,124]. Cependant, même si l'essai Chappelle montre une consommation de la chaux, des études complémentaires sont nécessaires avant de conclure avec certitude que cela est relatif à la réaction pouzzolanique. En effet, les cendres contiennent des phosphates qui peuvent

former différents composés en présence des ions calcium. Une fraction des phosphates peut être sous forme amorphe et probablement soluble en milieu basique [96,128,136]. Par conséquent, une précipitation de phosphate de calcium/aluminium ou une hausse du rapport Ca/P des phases phosphatées (transformation thermodynamique des Monétites/Whitlockites en hydroxyapatites) peut expliquer la consommation de la chaux (Tableau 1.12).

Tableau 1.12 : Solubilité des phosphates de calcium dans l'eau

Minéral	Notation	Cristallinité	Réaction	Log(Ks)
<b>Hydroxyapatite</b>	HAP	Hexagonale	$\text{CaHPO}_4 + 1\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,3
<b>Whitlockite</b>	TCP	Amorphe	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + 3\text{Ca}^{2+}$	-4,22
<b>Monétite</b>	DCP	Amorphe	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-3,07

Par ailleurs, la réactivité des cendres augmente légèrement quand leur surface spécifique est plus grande [137,138]. Par conséquent, les cendres finement broyées ont une réactivité légèrement supérieure même si leurs composants cristallins et leur densité restent identiques [137]. L'augmentation de la température de cure tend aussi à activer la pouzzolanité des cendres.

Les petites quantités de métaux lourds présentes dans les SSA peuvent aussi avoir un effet retardateur sur l'hydratation du ciment, particulièrement les métaux qui précipitent sous forme d'hydroxydes, à l'instar du Zn, Pb et du Cu. De plus, les cendres présentent aussi des teneurs non négligeables en soufre ( $\text{SO}_3 \sim 3\%$  de la masse totale). La dégradation du béton par l'attaque sulfatique doit donc être vérifiée. Il est connu que les ions sulfates apportés par les granulats contaminés ou le gypse provoquent un gonflement dans le béton et ainsi une baisse de ses propriétés mécaniques [139,140]. Cependant, les travaux de Monzo et al. [122] ont montré que le soufre dans les cendres n'a pas d'influence critique sur le développement des résistances mécaniques des mortiers au bout de 28 jours mais restent à confirmer sur le long terme.

### 1.3.3.2 Propriétés à l'état frais

La finesse et la forme irrégulière des cendres de boues d'épuration influencent négativement la maniabilité des mortiers et bétons [96,137]. En effet, la forme non sphérique et la demande en eau supérieure due à la grande porosité des cendres augmentent la viscosité du mélange et rendent sa mise en œuvre difficile. L'augmentation de l'eau de gâchage pourrait affecter les propriétés du matériau durci. L'utilisation d'un superplastifiant est alors préconisée pour limiter la demande en eau tout en palliant au problème d'ouvrabilité [96,138]. Cependant, l'effet des SSA sur la maniabilité des mortiers reste acceptable pour des taux de substitution inférieurs à 15% (Figure 1.17).

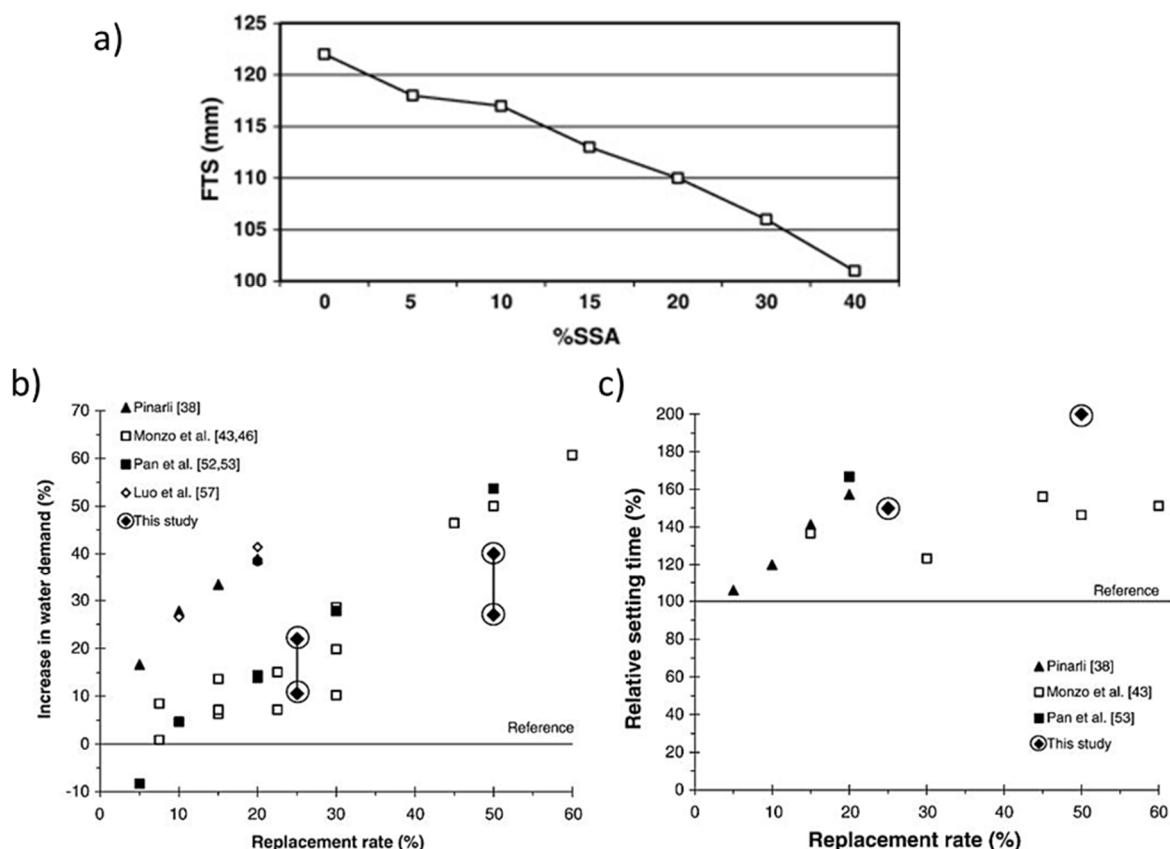


Figure 1.17 : (a) Étalement de mortiers [117], (b) Demande en eau et (c) Retard de prise relatif en fonction du taux de remplacement en cendres des boues calcinées [96]

Les phosphates et les métaux lourds présents dans les cendres des boues calcinées retardent l'hydratation du ciment et rallongent son temps de prise [96,141,142]. Ceci a été observé par Dyer et al. [115] sur les courbes calorimétriques, où le pic principal d'hydratation est retardé. De plus, les courbes de calorimétrie ont montré un dédoublement du pic d'hydratation pour des taux de substitution de 20, 30 et 50%, avec l'apparition du pic caractéristique du passage des phases AFt (ettringite) en phases AFm. Ce dernier devient plus prononcé pour des taux de remplacement élevés et a été associé à l'apport additionnel d'aluminium et de fer présent dans les SSA. D'autre part, les auteurs ont estimé que la dissolution de la partie amorphe introduirait des phosphates en solution, ce qui provoquerait la précipitation d'hydroxyapatite [115]. En revanche, Cyr et al. [96] ont montré la formation d'hydrogarnet suite à la réaction des SSA et ont attribué le retard de prise à la présence d'éléments mineurs dans la solution comme le Zn et P.

### 1.3.3.3 Propriétés à l'état durci

Les cendres des boues calcinées tendent en général à augmenter la porosité du mortier, ce qui suggère un déclin des performances mécaniques et de durabilité [117,133,143]. Cependant, Garcés et al. [117] ont montré dans leur étude qu'une substitution de 10% du ciment par des SSA ne modifie pas énormément le comportement du mortier et répond aux exigences des normes européennes. D'autre part, leurs tests sur des mélanges ternaires ont montré une



grande synergie entre les SSA et les cendres volantes ou le laitier, permettant d'avoir des résistances mécaniques et une porosité satisfaisante après 120 jours, même pour des substitutions de 30% [117]. Frohard [82], quant à lui, a montré que pour un rapport E/L=0,55, les résistances à la compression du béton dépassent celui d'un témoin dès le jeune âge (avec un indice d'activité supérieur à 120% à 7 jours et 110% à 91 jours).

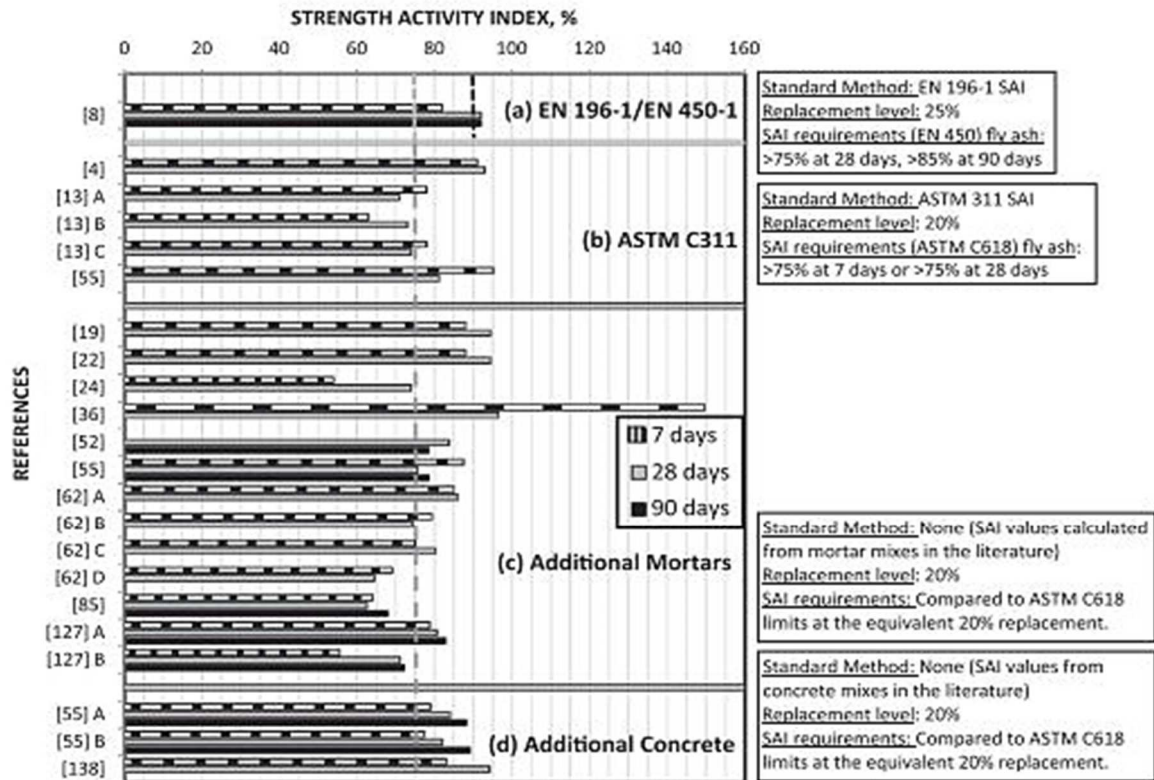


Figure 1.18 : Indice d'activité de pâtes, mortiers et bétons incorporant des SSA [97]

Les résultats de perméabilité aux ions chlorures montre qu'il n'y a pas d'évolution significative de la microstructure entre 28 jours et 91 jours et restent dans la même plage que ceux d'un béton de référence (Figure 1.19) [82]. Similairement, l'étude présentée par Garcés et al. [117] affirme que les mortiers contenant des cendres des boues des STEP se comportent similairement aux mortiers références vis-à-vis de l'attaque sulfatique. Ceci a été expliqué par l'hypothèse que les sulfates présents dans l'addition ne sont pas solubles et par conséquent ne peuvent pas réagir avec les  $C_3A$  pour former de l'ettringite secondaire [122].

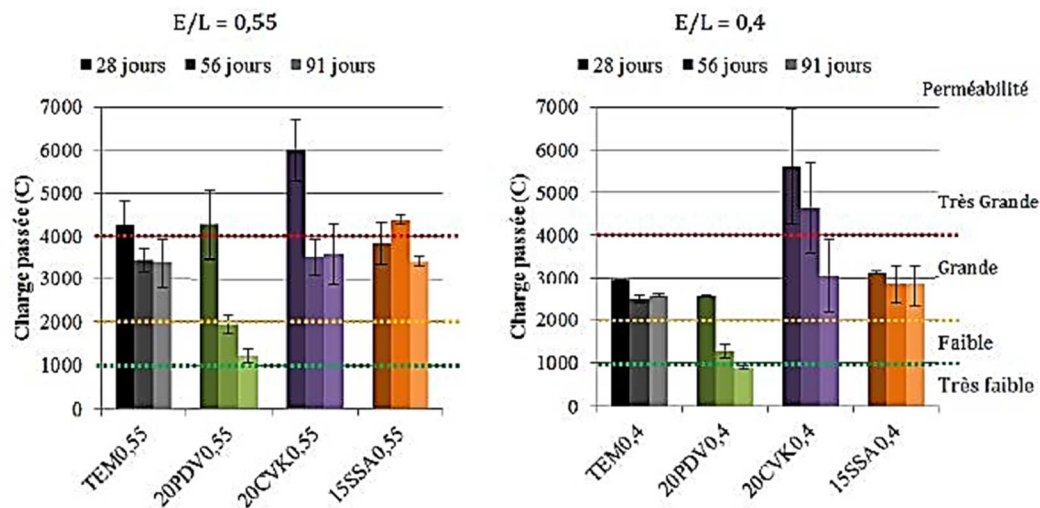


Figure 1.19 : Perméabilité aux ions chlorure des bétons avec des rapports E/L de 0,55 et 0,4 [82].

La substitution du ciment par un ajout pouzzolanique entraîne une diminution de la teneur en chaux ce qui rend le risque vis-à-vis de la carbonatation plus élevé. Cependant, Frohard [82] a montré qu'une substitution de 15% du ciment par des SSA n'impacte pas significativement la cinétique de carbonatation et ceci pour des rapports E/L de 0,4 et 0,55. Ces résultats rejoignent ceux de Yagüe et al. [141] qui ont trouvé que les mortiers contenant des boues de stations d'épuration séchées montrent des résistances acceptables vis-à-vis de la carbonatation.

Les métaux lourds peuvent être problématiques dans le cas où ces derniers sont relargués dans l'environnement lorsque le béton est lixivié. Dans cette perspective, quelques auteurs se sont intéressés à la fixation des métaux lourds présents dans les SSA par la matrice cimentaire. Cyr et al. [96] ont étudié la lixiviation de mortier contenant 25% des boues calcinées. Leurs résultats ont montré que la lixiviation des éléments nocifs reste dans le même ordre de grandeur que celle du mélange témoin. Il est donc possible que les métaux lourds tels que le zinc, le plomb et le cuivre soient fixés sur les phases hydratées ou précipitent sur la surface des silicates de calcium hydratés sous forme d'hydroxydes stables [144].

## I.4 BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'utilisation de sous-produits permet donc de réduire empreinte écologique et la consommation énergétique de l'industrie du ciment. Certains matériaux présentent une compatibilité avec le ciment et améliorent ses propriétés grâce à différents mécanismes : effet filler, pouzzolanité et/ou hydraulité. Dans le cas des fumées de silices, les laitiers de hauts fourneaux et les cendres volantes, ces ajouts ont fait objet d'études approfondies et sont désormais exploités dans un contexte normalisé. Cependant, face à la finitude de ces matériaux, l'extension de cette liste devient une obligation pour répondre aux besoins intensifs de l'industrie du ciment. Dans cette perspective, deux ajouts font l'objet de ce travail de thèse : la poudre de verre et les cendres des boues de stations d'épuration.

Avant d'utiliser de nouveaux types d'additions à grande échelle, il convient de bien comprendre leurs influences physico-chimiques sur les phases constituant la matrice cimentaire. Une revue de l'hydratation du ciment et des effets des ajouts conventionnels semble être un bon point de départ pour ce type d'étude. D'après ce qui a été présenté, il ressort que les ajouts affectent non seulement la cinétique de réaction mais aussi les hydrates formés et la microstructure de la pâte de ciment. En effet, la stœchiométrie des C-(A)-S-H est très variable et dépend de la composition et la réactivité de l'ajout. De plus, les additions riches en alumine (p. ex. cendres volantes) tendent à favoriser la formation de phase AFm et AFt. Ce nouvel état de l'assemblage phasique de la matrice cimentaire induit des modifications de la microstructure et des propriétés macroscopiques du béton.

La deuxième partie de l'état de l'art s'est intéressée plus particulièrement aux propriétés des ciments incorporant la poudre de verre et les cendres des boues d'épuration calcinées, qui sont étudiées dans le cadre de notre étude. Les différents matériaux, aussi bien les réactifs que les produits, ont été décrits en se basant sur les données de la littérature. Des liens ont été établis entre la réactivité de ces additions et leurs influences sur les propriétés à l'état frais et durci du béton. Sans toutefois être au même niveau de compréhension que pour les ajouts conventionnels, des différences au niveau des processus réactionnels de ces ajouts ont été confirmées. En effet, la poudre de verre présente un caractère très pouzzolanique qui semble améliorer les propriétés du béton à long terme. Les cendres de boues calcinées de station d'épuration, quant à elles, semblent réagir différemment et les produits d'hydratation restent encore très mal connus.

Dans cette synthèse bibliographique, les différentes études portant sur l'utilisation des ajouts alternatifs comme substitut au ciment ont été discutées. Néanmoins, différentes limitations ont été mises en évidence, dont celles relatives à leur cinétique de réaction, leur influence sur les phases formées et l'hydratation du ciment. Par conséquent, appréhender ces points vise à rapprocher le niveau de connaissance sur ces matériaux de celui des ajouts cimentaires classiques, et c'est donc l'objet des résultats présentés dans les chapitres suivants.

## REFERENCES

- [1] Planetoscope - Statistiques: Production mondiale de béton, (n.d.). <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1374-production-mondiale-de-beton.html> (accessed May 4, 2018).
- [2] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner, Sustainable development and climate change initiatives, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 115–127. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607002153> (accessed May 4, 2018).
- [3] G. Frigione, Gypsum in Cement, in: *Adv. Cem. Technol.*, Elsevier, 1983: pp. 485–535. doi:10.1016/B978-0-08-028670-9.50020-X.
- [4] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*. 2nd ed., Acad. Press. 20 (1997) 335. doi:10.1016/S0958-9465(98)00023-7.
- [5] B.H.G. Van Oss, G.A. Norton, U.S.G. Survey, Background Facts and Issues Concerning Cement and Cement Data U . S . Department of the Interior, (2005).
- [6] A. Bresson, Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge, (2006) 30–35.
- [7] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1208–1223. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.011.
- [8] K.L. Scrivener, A. Nonat, Hydration of cementitious materials, present and future, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 651–665. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.03.026.
- [9] A. Nonat, J.C. Mutin, From hydration to setting, in: *RILEM Proc.*, CHAPMAN & HALL, 1992: p. 171.
- [10] F.P. Tolman, CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package, *Autom. Constr.* 8 (1999) 227–235.
- [11] Samir Messad, Mise au point d'un essai de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe pour l'application du concept de performance équivalente dans le cadre de la norme NF EN 206-1, 2009.
- [12] I.G. Richardson, The nature of CSH in hardened cements, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1131–1147.
- [13] M. Thomas, *Supplementary cementing materials in concrete*, CRC press, 2013. doi:10.1201/b14493.
- [14] S.H. Kosmatka, B. Canadian Portland Cement Association., W.C. Panarese, N.F. MacLeod, R.J. McGrath, Design and control of concrete mixtures, Canadian Portland Cement Association, 2002. <https://trid.trb.org/view/661469> (accessed August 22, 2019).
- [15] P.D. Tennis, H.M. Jennings, A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 855–863. doi:10.1016/S0008-8846(00)00257-X.
- [16] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2006.10.010.
- [17] K.L. Scrivener, B. Lothenbach, N. De Belie, E. Gruyaert, J. Skibsted, R. Snellings, A. Vollpracht, TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs: State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs, *Mater. Struct. Constr.* 48 (2015) 835–862. doi:10.1617/s11527-015-0527-4.
- [18] G.. Isaia, A.L. Gastaldini, R. Moraes, Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 69–76. doi:10.1016/S0958-9465(01)00057-9.
- [19] T. Oey, A. Kumar, J.W. Bullard, N. Neithalath, G. Sant, The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1978–1990. doi:10.1111/jace.12264.

- [20] V. Kocaba, Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, EPFL, 2009. doi:10.5075/epfl-thesis-4523.
- [21] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256. doi:10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [22] ASTM, ASTM C125: Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates, *Annu. B. ASTM Stand.* (2011). doi:10.1520/C0125-14.2.
- [23] R.A. Helmuth, Fly ash in cement and concrete, Portland Cement Association, 1987. <https://trid.trb.org/view/351109> (accessed August 22, 2019).
- [24] K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 279–291. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014.
- [25] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, M. Bertin, S. Pradelle, J. Vincent, Phase assemblage of cement pastes with SCM at different ages, *Constr. Build. Mater.* 224 (2019) 144–157. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.07.059.
- [26] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Unveiling micro-chemo-mechanical properties of C–(A)–S–H and other phases in blended-cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 317–336. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.02.010.
- [27] John Espen Rossen, Composition and morphology of C–A–S–H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2014.
- [28] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, F. Frizon, C. Cau-dit-Coumes, Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3312–3319. doi:10.1016/J.JSSC.2009.09.026.
- [29] M.C.G. Juenger, R. Siddique, Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 71–80. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2015.03.018.
- [30] P.T. Durdziński, M. Ben Haha, S.A. Bernal, N. De Belie, E. Gruyaert, B. Lothenbach, E. Menéndez Méndez, J.L. Provis, A. Schöler, C. Stabler, Z. Tan, Y. Villagrán Zaccardi, A. Vollpracht, F. Winnefeld, M. Zajac, K.L. Scrivener, Outcomes of the RILEM round robin on degree of reaction of slag and fly ash in blended cements, *Mater. Struct. Constr.* 50 (2017) 135. doi:10.1617/s11527-017-1002-1.
- [31] J.P. Ollivier, Jean Michel Torrenti, La structure poreuse des béton et les propriétés de transfert, in: 2008: pp. 51–134.
- [32] P. Hewlett, M. Liska, *Lea's chemistry of cement and concrete*, Butterworth-Heinemann, 2019.
- [33] H.F.W. TAYLOR, Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 464–467. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x.
- [34] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.11.005.
- [35] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf, The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C–S–H Phase, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 505–512. doi:10.1111/j.1151-2916.2005.00116.x.
- [36] E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor, The crystal structure of jennite,  $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1481–1488. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2003.12.033.
- [37] R.F. Feldman, P.J. Sereda, A new model for hydrated Portland cement and its practical implications, *Eng. J.* 53 (1970) 53–59.
- [38] I.G. Richardson, Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1733–1777. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2004.05.034.
- [39] C. Roos, Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées: C–S–H, C–A–S–H et

M-S-H, Université de Poitiers, 2016.

- [40] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1–18. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.08.017.
- [41] A. Nonat, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1521–1528. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2004.04.035.
- [42] H.M. Jennings, Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 614–618.
- [43] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, <sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Adv. Cem. Based Mater.* 3 (1996) 144–156.
- [44] A. Nonat, X. Lecoq, The Structure, Stoichiometry and Properties of CSH Prepared by C 3 S Hydration Under Controlled Condition, in: *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Cem. Mater.*, Springer, 1998: pp. 197–207.
- [45] D.L. Kantro, S. Brunauer, C.H. Weise, Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1804–1809.
- [46] I.G. Richardson, G.W. Groves, Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C• S• H) gel in hardened tricalcium silicate pastes, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1001–1010.
- [47] I.G. Richardson, G.W. Groves, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 131–138.
- [48] S. Grangeon, F. Claret, Y. Linard, C. Chiaberge, X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 69 (2013) 465–473.
- [49] S. Grangeon, F. Claret, C. Lerouge, F. Warmont, T. Sato, S. Anraku, C. Numako, Y. Linard, B. Lanson, On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 31–37.
- [50] M.W. Grutzeck, A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H), *Mater. Res. Innov.* 3 (1999) 160–170. doi:10.1007/s100190050143.
- [51] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1499–1519.
- [52] M. Danilova, Effet de la poudre verre sur le fluage, Université de Sherbrooke, 2012.
- [53] H.J.H. Brouwers, The work of Powers and Brownard revisited: Part 1, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1697–1716.
- [54] H.J.H. Brouwers, The work of Powers and Brownard revisited: Part 2, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1922–1936.
- [55] A.C.A. Muller, K.L. Scrivener, J. Skibsted, A.M. Gajewicz, P.J. McDonald, Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from <sup>1</sup>H NMR relaxometry, *Cem. Concr. Res.* 74 (2015) 116–125. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2015.04.005.
- [56] R. Douglas Hooton, Current developments and future needs in standards for cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 165–177. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.022.
- [57] P.T. Durdziński, M. Ben Haha, M. Zajac, K.L. Scrivener, Phase assemblage of composite cements, *Cem. Concr. Res.* 99 (2017) 172–182. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2017.05.009.
- [58] B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon, L. Linger, Hydration of slag-blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 1009–1018. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.05.007.
- [59] V. Kocaba, E. Gallucci, K.L. Scrivener, Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 511–525. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.11.010.

- [60] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre: science et technologie*, 2005.
- [61] R. Siddique, *Waste Materials and By-Products in Concrete* - Rafat Siddique - کتب Google, 2007. doi:10.1007/978-3-540-74294-4.
- [62] A. Shayan, A. Xu, Value-added utilisation of waste glass in concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 81–89. doi:10.1016/S0008-8846(03)00251-5.
- [63] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 19–29. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.013.
- [64] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Use of fine glass as ASR inhibitor in glass aggregate mortars, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1309–1312. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.030.
- [65] I.B. Topçu, A.R. Boğa, T. Bilir, Alkali-silica reactions of mortars produced by using waste glass as fine aggregate and admixtures such as fly ash and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , *Waste Manag.* 28 (2008) 878–884. doi:10.1016/j.wasman.2007.04.005.
- [66] G. Lee, T.C. Ling, Y.L. Wong, C.S. Poon, Effects of crushed glass cullet sizes, casting methods and pozzolanic materials on ASR of concrete blocks, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 2611–2618. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.008.
- [67] H. Maraghechi, S.-M.-H. Shafaatian, G. Fischer, F. Rajabipour, The role of residual cracks on alkali silica reactivity of recycled glass aggregates, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 41–47. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2011.07.004.
- [68] W. Jin, S. Baxter, C. Meyer, "Glascrete"—Concrete with Glass Aggregate, *Mater. J.* 97 (2000). doi:10.14359/825.
- [69] L.M. Federico, S.E. Chidiac, Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete - Critical review of treatment methods, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 606–610. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.001.
- [70] R. Idir, Mechanisms of action of glass powders and glass aggregates on alkali-silica and pozzolanic reactions, PhD thesis of Toulouse University, 2009.
- [71] C. Shi, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 987–993. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.015.
- [72] A. Shayan, A. Xu, Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A field trial on concrete slabs, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 457–468. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.012.
- [73] H. Maraghechi, M. Maraghechi, F. Rajabipour, C.G. Pantano, Pozzolanic reactivity of recycled glass powder at elevated temperatures: Reaction stoichiometry, reaction products and effect of alkali activation, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 105–114. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2014.06.015.
- [74] N. Schwarz, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 429–436. doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.001.
- [75] Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, D. Rodriguez, Studies on concrete containing ground waste glass, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 91–100. doi:10.1016/S0008-8846(99)00213-6.
- [76] C.H. Chen, R. Huang, J.K. Wu, C.C. Yang, Waste E-glass particles used in cementitious mixtures, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 449–456. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.010.
- [77] ASTM Committee C09.26, ASTM C1260-14 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method), 2014. doi:10.1520/C1567-13.
- [78] H.A. Saeed, U. a. Ebead, K.W. Neale, A. Tagnit-Hamou, Stoichiometric study of activated glass powder hydration, *Adv. Cem. Res.* 24 (2012) 91–101. doi:10.1680/adcr.10.00067.
- [79] A. Karamberi, A. Moutsatsou, Participation of coloured glass cullet in cementitious materials, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 319–327. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.021.
- [80] Z.Z. Ismail, E.A. AL-Hashmi, Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete, *Waste Manag.* 29 (2009) 655–659. doi:10.1016/j.wasman.2008.08.012.
- [81] A. Zidol, *Durabilité en milieux agressifs des bétons incorporant la poudre de verre*, Université de

Sherbrooke, 2014.

- [82] F. Frohard, Durability of green concretes: impact of alternative cementitious materials on the corrosion of steel in reinforced concrete, PhD thesis of Paris-Est University, 2014.
- [83] N.A. Soliman, A. Tagnit-Hamou, Development of ultra-high-performance concrete using glass powder – Towards ecofriendly concrete, *Constr. Build. Mater.* 125 (2016) 600–612. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.08.073.
- [84] K. Zheng, Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Compos.* 67 (2016). doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008.
- [85] M. Kamali, A. Ghahremaninezhad, An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 915–924. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.085.
- [86] I. Jawed, J. Skalny, Alkalies in cement: A review: II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 8 (1978) 37–51. doi:10.1016/0008-8846(78)90056-X.
- [87] M.C.G. Jennings, H.M. Juenger, Effects of High Alkalinity on Cement Pastes, *Mater. J.* 98 (2001). doi:10.14359/10280.
- [88] A. Kumar, G. Sant, C. Patapy, C. Gianocca, K.L. Scrivener, The influence of sodium and potassium hydroxide on alite hydration: Experiments and simulations, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1513–1523. doi:10.1016/j.cemconres.2012.07.003.
- [89] B. Mota, T. Matschei, K. Scrivener, Impact of NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the kinetics and microstructural development of white cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 108 (2018) 172–185. doi:10.1016/j.cemconres.2018.03.017.
- [90] X.I.E. Ailing, Optimisation des cendres des boues de désencrages ( CBD ) dans des systèmes cimentaires robustes, Université de Sherbrooke, 2016.
- [91] T.T.H. Bach, E. Chabas, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, J. Haas, F. Frizon, A. Nonat, Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> selectivity, *Cem. Concr. Res.* 51 (2013) 14–21. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2013.04.010.
- [92] N. Schwarz, H. Cam, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash, *Cem. Concr. Compos.* 30 (2008) 486–496. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.02.001.
- [93] D.-F. Lin, C.-H. Weng, Use of Sewage Sludge Ash as Brick Material, *J. Environ. Eng.* (2002). doi:10.1061/(asce)0733-9372(2001)127:10(922).
- [94] S. Donatello, C.R. Cheeseman, Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review, *Waste Manag.* (2013). doi:10.1016/j.wasman.2013.05.024.
- [95] Y.Q. Gan, Y.X. Wang, Y.L. Guo, Preparation of ceramic tile from sewage sludge pyrolysis ash, *Proc. Int. Symp. Water Resour. Urban Environ.* (2003).
- [96] M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres, Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1278–1289. doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.003.
- [97] C.J. Lynn, R.K. Dhir, G.S. Ghataora, R.P. West, Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 767–779. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122.
- [98] M. Kosior-Kazberuk, Application of SSA as partial replacement of aggregate in concrete, *Polish J. Environ. Stud.* 20 (2011) 365–370.
- [99] I.-J. Chiou, K.-S. Wang, C.-H. Chen, Y.-T. Lin, Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash, *Waste Manag.* 26 (2006) 1453–1461. doi:10.1016/j.wasman.2005.11.024.
- [100] M.M. Al-Sharif, M.F. Attom, A geoenvironmental application of burned wastewater sludge ash in soil stabilization, *Environ. Earth Sci.* 71 (2014) 2453–2463. doi:10.1007/s12665-013-2645-z.
- [101] M. Anderson, R.G. Skerratt, J.P. Thomas, S.D. Clay, Case study involving using fluidised bed incinerator sludge ash as a partial clay substitute in brick manufacture, *Water Sci. Technol.* (1996). doi:10.1016/0273-1223(96)00618-X.



- [102] E.J. Trauner, Sludge Ash Bricks Fired to above and below Ash-Vitrifying Temperature, *J. Environ. Eng.* (2006). doi:10.1061/(asce)0733-9372(1993)119:3(506).
- [103] C.J. Lynn, R.K. Dhir, G.S. Ghataora, Sewage sludge ash characteristics and potential for use in bricks, tiles and glass ceramics, *Water Sci. Technol.* (2016). doi:10.2166/wst.2016.040.
- [104] M. Anderson, R.G. Skerratt, Variability study of incinerated sewage sludge ash in relation to future use in ceramic brick manufacture, *Br. Ceram. Trans.* 102 (2003) 109–113. doi:10.1179/096797803225001614.
- [105] D.F. Lin, W.C. Chang, C. Yuan, H.L. Luo, Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge, *Waste Manag.* (2008). doi:10.1016/j.wasman.2007.01.018.
- [106] D.F. Lin, H.L. Luo, Y.N. Sheen, Glazed tiles manufactured from incinerated sewage sludge ash and clay, *J. Air Waste Manag. Assoc.* (2005). doi:10.1080/10473289.2005.10464614.
- [107] Y.J. Park, S.O. Moon, J. Heo, Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, *Ceram. Int.* (2003). doi:10.1016/S0272-8842(02)00109-8.
- [108] S. Suzuki, M. Tanaka, T. Kaneko, Glass-ceramic from sewage sludge ash, *J. Mater. Sci.* (1997). doi:10.1023/A:1018584202392.
- [109] L'épandage des boues de stations d'épuration urbaines et industrielles sur les sols agricoles: Observation et statistiques, (n.d.). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/272/1122/lepandage-boues-stations-depuration-urbaines-industrielles.html>.
- [110] Le recyclage des boues de traitement des eaux usées sur les sols agricoles [L'essentiel sur..., Environnement, Contamination des sols]: Observation et statistiques, (n.d.). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/2686/0/recyclage-boues-traitement-eaux-usees-sols-agricoles.html>.
- [111] C. Adam, B. Peplinski, M. Michaelis, G. Kley, F.-G. Simon, Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery, *Waste Manag.* 29 (2009) 1122–1128. doi:10.1016/j.wasman.2008.09.011.
- [112] F.C. Chang, J.D. Lin, C.C. Tsai, K.S. Wang, Study on cement mortar and concrete made with sewage sludge ash, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 1689–1693. doi:10.2166/wst.2010.459.
- [113] A. Ohbuchi, J. Sakamoto, M. Kitano, T. Nakamura, X-ray fluorescence analysis of sludge ash from sewage disposal plant, *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 544–550. doi:10.1002/xrs.1085.
- [114] S. Donatello, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, EU landfill waste acceptance criteria and EU Hazardous Waste Directive compliance testing of incinerated sewage sludge ash, *Waste Manag.* 30 (2010) 63–71. doi:10.1016/j.wasman.2009.09.028.
- [115] T.D. Dyer, J.E. Halliday, R.K. Dhir, Hydration Chemistry of Sewage Sludge Ash Used as a Cement Component, *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (2011) 648–655. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000221.
- [116] A. Magdziarz, M. Wilk, M. Gajek, D. Nowak-Woźny, A. Kopia, I. Kalembe-Rec, J.A. Koziński, Properties of ash generated during sewage sludge combustion: A multifaceted analysis, *Energy.* 113 (2016) 85–94. doi:10.1016/j.energy.2016.07.029.
- [117] P. Garcés, M. Pérez Carrión, E. García-Alcocel, J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash, *Waste Manag.* 28 (2008) 2495–2502. doi:10.1016/j.wasman.2008.02.019.
- [118] L.C. Morais, J. Dweck, E.M. Gonçalves, P.M. Büchler, An experimental study of sewage sludge incineration, *Environ. Technol.* 27 (2006) 1047–1051. doi:10.1080/09593332708618718.
- [119] J.-H. Tay, K.-Y. Show, Utilization of municipal wastewater sludge as building and construction materials, *Resour. Conserv. Recycl.* 6 (1992) 191–204. doi:10.1016/0921-3449(92)90030-6.
- [120] K.-L. Lin, C.-Y. Lin, Hydration Properties of Eco-Cement Pastes from Waste Sludge Ash Clinkers, *J. Air Waste Manag. Assoc. J. J. Air Waste Manag. Assoc.* 5412 (2004) 1096–2247. doi:10.1080/10473289.2004.10471011.
- [121] C. Schaum, P. Cornel, N. Jardin, Phosphorus recovery from sewage sludge ash—a wet chemical

approach, Proceeding IWA Conf. .... (2007) 583–590.  
[http://www.sswm.info/sites/default/files/reference\\_attachments/SCHAUM et al ny Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash.pdf](http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/SCHAUM%20et%20al%20Phosphorus%20Recovery%20from%20Sewage%20Sludge%20Ash.pdf).

- [122] J. Monzó, J. Payá, M.. Borrachero, E. Peris-Mora, Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 87–94. doi:10.1016/S0008-8846(98)00177-X.
- [123] Z. Chen, C.S. Poon, Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on cement hydration and properties of cement mortars, *Constr. Build. Mater.* 154 (2017) 791–803. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.08.003.
- [124] F. Baeza, J. Payá, O. Galao, J.M. Saval, P. Garcés, Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 645–653. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.05.089.
- [125] T.Y. Yu, D.S. Ing, C.S. Choo, Y.H. Thong, The Potential Use of SSA and ISSA in Construction Field . A Review, 3 (2016) 171–179.
- [126] ADEME, Etude de valorisation des cendres de chaufferies bois, (2001) 92.
- [127] P.-Y. Mahieux, J.-E. Aubert, M. Cyr, M. Coutand, B. Husson, Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes – Contribution of the Rietveld method, *Waste Manag.* 30 (2010) 378–388. doi:10.1016/J.WASMAN.2009.10.023.
- [128] T.D. Dyer, J.E. Halliday, R.K. Dhir, J.E. Halliday, R.K. Dhir, Hydration Chemistry of Sewage Sludge Ash Used as a Cement Component, 2011. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000221.
- [129] M. Willems, B. Pedersen, S.S. Jørgensen, Composition and Reactivity of Ash from Sewage Sludge, *Ambio.* 5 (1976) 32–35. doi:10.2307/4312161.
- [130] S. Nanzer, A. Oberson, T. Huthwelker, U. Eggenberger, E. Frossard, The Molecular Environment of Phosphorus in Sewage Sludge Ash: Implications for Bioavailability, *J. Environ. Qual.* 43 (2014) 1050. doi:10.2134/jeq2013.05.0202.
- [131] P. Bénard, S. Garrault, A. Nonat, C. Cau-dit-Coumes, Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1137–1141. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2008.03.019.
- [132] W. Ma, P.W. Brown, Effect of phosphate additions on the hydration of Portland cement, *Adv. Cem. Res.* 6 (1994) 1–12. doi:10.1680/adcr.1994.6.21.1.
- [133] C.M.A. Fontes, M.C. Barbosa, R.D. Toledo Filho, J.P. Goncalves, Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete, *Intern. RILEM Confe. Use Recycl. Mater. Build. Struct.* (2004) 797–806.
- [134] M. Anderson, Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash (ISSA) into clay-based building products, in: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002. doi:10.1002/jctb.586.
- [135] D. Fytili, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods— A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 116–140. doi:10.1016/J.RSER.2006.05.014.
- [136] H.L. Jang, H.K. Lee, K. Jin, H.Y. Ahn, H.E. Lee, K.T. Nam, Phase transformation from hydroxyapatite to the secondary bone mineral, whitlockite, *J. Mater. Chem. B.* 3 (2015) 1342–1349. doi:10.1039/c4tb01793e.
- [137] S.C. Pan, D.H. Tseng, C.C. Lee, C. Lee, Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1749–1754. doi:10.1016/S0008-8846(03)00165-0.
- [138] J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, I. Girbés, Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars, *Waste Manag.* 23 (2003) 373–381. doi:10.1016/S0956-053X(03)00034-5.
- [139] W. Müllauer, R.E. Beddoe, D. Heinz, Sulfate attack expansion mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 208–215. doi:10.1016/j.cemconres.2013.07.005.
- [140] M. Collepardi, Ettringite formation and sulfate attack on concrete, *Aci Spec. Publ.* 200. 200 (2001) 21–

38.<http://www.encosrl.it/encosrlITA/servizi/pdf/degrado/63.pdf%5Cnhttp://www.concrete.org/PUBS/JOURNALS/AbstractDetails.asp?ID=10569>.

- [141] A. Yagüe, S. Valls, E. Vázquez, F. Albareda, Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1064–1073. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.043.
- [142] K.-L. Lin, D.F. Lin, H.L. Luo, Influence of phosphate of the waste sludge on the hydration characteristics of eco-cement, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1105–1110. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.149.
- [143] E.G. <sup>a</sup> Alcocel, P. Garcés, J.J. Martínez, J. Payá, L.G. <sup>a</sup> Andión, Effect of sewage sludge ash (SSA) on the mechanical performance and corrosion levels of reinforced Portland cement mortars, *Mater. Construcción*. 56 (2006) 31–43.
- [144] M. Coutand, Etude technologique et environnementale des résidus d’incinération de farines animales valorisés dans la matrice cimentaire, (2007) 1–312.



## 2 DETERMINATION DU DEGRE DE REACTION DE LA POUDRE DE VERRE DANS DES PATES DE CIMENT AVEC LA METHODE RIETVELD-PONKCS

---

### 2.1 AVANT-PROPOS

#### Auteurs et affiliations

Mehdi Mejdi<sup>a,b</sup>, William Wilson<sup>b</sup>, Mickael Saillio<sup>a</sup>, Thierry Chaussadent<sup>a</sup>, Loic Divet<sup>a</sup>, and Arezki Tagnit-Hamou<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Paris-Est, MAST, CPDM, IFSTTAR F-77447 Marne-La-Vallée, France

<sup>b</sup> Département de Génie Civil, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada

#### Référence

En cours de soumission à Cement and Concrete Research (CCR)

#### Titre de l'article

Quantifying glass powder reaction in blended-cement pastes with the Rietveld-PONKCS method

#### Contribution à la thèse

Ce premier article contribue au travail de recherche mené avec la mise en place d'une méthode qui permet de mesurer, avec grande précision, la réactivité des ajouts amorphes dans des systèmes cimentaires. En effet, le suivi de la réactivité des ajouts est d'une importance primordiale pour ce qu'elle implique comme conséquences sur les propriétés mécaniques et de durabilité des bétons. Dans ce sens, cet article présente d'abord une revue exhaustive des différentes méthodes permettant de mesurer la cinétique d'hydratation des ajouts, tout en étayant leurs avantages et limitations. Ensuite, différentes techniques sont confrontées entre-elles afin de choisir la plus adaptée pour le cas de la poudre de verre. Le but de ce chapitre est de répondre au premier objectif de cette thèse et donc de quantifier la contribution de l'ajout au système cimentaire.

## Résumé français

La diffraction des rayons X (XRD) est une puissante technique pour caractériser les matériaux à base de ciment Portland. Le couplage du raffinement Rietveld avec la méthode de PONKCS permet désormais de quantifier à la fois les phases cristallines et la contribution des amorphes des ajouts cimentaires (SCMs). Ce travail décrit l'application de l'approche Rietveld-PONKCS pour déterminer la quantité de poudre de verre ayant réagi dans des systèmes cimentaires binaires. Dans le cas des mélanges GP-chaux, l'exactitude et la précision de la méthode ont été évaluées par rapport aux résultats d'autres méthodes indépendantes telles que la dissolution acide sélective, l'analyse thermogravimétrique (TGA) associée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ou à plasma à couplage inductif (ICP). Pour les pâtes de ciment, la cohérence de cette approche a été vérifiée à l'aide de la méthode des ajouts dosés. De manière générale, une précision de 1,6 wt.% en moyenne et une exactitude supérieure à 1,5 wt.% ont été trouvées pour la méthode Rietveld-PONKCS appliquée à des systèmes contenant de la GP.

## Abstract

X-ray diffraction (XRD) is a prominent technique to characterise cement-based materials. The combination of the Rietveld refinement with the Partial Or No Known Crystal Structure (PONKCS) approach now enables the quantification of both crystalline phases and amorphous contribution of SCMs. This paper describes the application of Rietveld-PONKCS to determine the amount of reacted glass powder (GP) in blended cement pastes. The accuracy and precision of the method were compared to the results of independent methods such as selective acid dissolution, thermogravimetric analysis (TGA) combined to energy-dispersive spectroscopy (EDS) or inductively coupled plasma (ICP) applied to GP-lime mixtures. For blended cement, the consistency of the method was internally checked using the standard addition method. Overall, an average precision of 1.6 wt.% and accuracy better than 1.5 wt.% were found for Rietveld-PONKCS applied to GP containing systems.

## Keywords

X-ray diffraction, PONKCS, amorphous supplementary cementitious materials, soda-lime glass powder, blended cement

## 2.2 INTRODUCTION

Contributing to the efficient use of natural resources, the cement industry provides an added-value recovery option for various wastes and industrial by-products (e.g. thermal power plant fly ashes or post-consumption glass powder). These supplementary cementitious materials (SCMs) are usually high-potential reactive materials used as an addition or in substitution to cement [1]. Their reaction mechanisms occur in synergy with the cement hydration and induce changes in the amounts and the types of the formed hydrates, the porous network, and therefore the durability of the concrete [1–5]. However, the use of novel pozzolanic SCMs is rather restricted to low substitution rates due to the challenges in understanding their reactivity in blended cementitious systems [1,6]. Therefore, further increase in SCMs dosages is closely linked to the development of techniques that accurately quantify their reactivity and their impact on the phase assemblage in the cementitious matrix [6]. In this context, different methods have been employed to assess the extent of SCMs' reaction. Nevertheless, most methods are subject to limitations and cannot be relevant for all SCMs currently available and under development. Direct and indirect methods for the determination of the SCMs hydration degree have been reviewed by Scrivener et al. [7–9]:

- The selective dissolution approach has been by far the most reported in the literature over the past decades [10–15]. This method consists fundamentally of a preferential acid dissolution of the cement and hydrates while keeping the unreacted SCM particles intact. However, the application of this method has been associated with important uncertainties and showed considerable discrepancies with other methods [6,8,14,16]. These non-quantifiable errors are mainly related to the incomplete dissolution of the clinker and its hydrates and/or the partial dissolution of the SCMs [7,14,16].
- Backscattered electron image analysis (SEM-IA) is restricted by the resolution limit of the SEM to particles with a size greater than  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Therefore, in addition to being time-consuming, this approach is irrelevant to fine materials such as silica fume or metakaolin [6,9,16].
- Different portlandite consumption approaches have been developed as indirect methods to estimate the pozzolanic reaction of SCMs in cement pastes. The stoichiometric amount of SCM required to react can be retrieved using the portlandite consumed (measured by thermogravimetric analysis) and the Ca/Si ratio of the C-S-H (often measured by EDS). However, this approach is sensitive to even relatively small errors in the measurement of portlandite content or Ca/Si ratio, and might lead to large uncertainties [8].
- Nuclear magnetic resonance ( $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$ ) spectroscopy is one of the direct methods that can be used with good accuracy. However, in addition to being time demanding, the NMR equipment is not readily available [17]. Additionally, other indirect methods (such as calorimetry, chemical shrinkage, and bound water) are also commonly used to assess the reacted amounts of SCMs. Nonetheless, the translation of the results of these methods in terms of degree of hydration is still an outstanding issue [18,19].

The analysis of X-ray diffraction (XRD) patterns is another prominent technique in the characterisation of crystalline phases. Due to the ease and speed of the measurement, this technique has been applied to cement based materials [20–25]. Moreover, given the robustness of today's computation tools, the full-pattern Rietveld [26] quantification method can reliably deal with complex diffraction patterns with strong overlapping peaks. However, the Rietveld method can only be applied to crystalline phases with known structures. Therefore, other techniques are commonly combined with Rietveld refinement in order to determine the amount of amorphous/unidentified phases, such as the internal standard method or the external standard method (G-factor method) [27–29]. These approaches can determine the total content of amorphous phases but fail to distinguish the contributions of each amorphous material. For this purpose, Scarlett and Madson [30] have developed a direct approach for quantitatively analysing phases with "Partial Or No Known Crystal Structure" (PONKCS). This approach can be used for the quantification of amorphous phases, which are then defined as a "set of related peaks". Recently, the PONKCS method has been successfully adopted to measure the reaction's degree of supplementary cementitious materials in blended cement, since they are predominately amorphous [6–8,31–33].

If the use of this method for conventional SCMs has been previously assessed [6–9,33,34], further work is required for the application the Rietveld-PONKCS approach to quantify the degree of reaction of alternative cementitious materials, such as Glass Powder (GP). GP is obtained by micronizing post-consumption soda-lime glass bottles and its use in concrete offers a viable opportunity to answer the current demand of highly sustainable concrete [5,35,36]. The predominant amorphous phase, mainly composed of silica, provides the required components to exhibit high pozzolanic properties. Therefore, an optimal industrial use of GP depends on improving the understanding of its reaction in blended-cement systems. In this respect, the present study explores the reliability and precision of Rietveld-PONKCS method for the quantification of glass powder (GP) degree of reaction in binary systems. Moreover, the results of this XRD-based technique are compared to other independent methods such as selective acid dissolution and portlandite consumption. The consistency of the PONKCS measurements is verified first on synthetic systems consisting of portlandite and glass powder pastes, and then on cement pastes in order to test the relevance of this technique compared to the widespread methods.

## 2.3 MATERIALS AND METHODS

### 2.3.1 Materials and sample preparation

The study focuses on the measurement of the degree of reaction of post-consumption soda-lime glass powder, as an alternative supplementary cementitious material (ASCM). The hydration of GP was investigated within Portlandite pastes ( $\text{Ca(OH)}_2$ , also known as CH) and commercially available Ordinary Portland Cement (OPC) pastes. Table 2.1 presents chemical



and mineral compositions of the raw materials, as obtained by X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction with Rietveld quantification. Table 2.2 shows the physical properties obtained by laser granulometry, pycnometry, Blaine, and nitrogen adsorption tests. The Mass Absorption Coefficients (MAC, also  $\mu$ ) were calculated from chemical compositions and the international tables of crystallography for CuK $\alpha$  radiation [37], with the Loss of Ignition (LOI) attributed to water.

Table 2.1 : Chemical and mineral compositions of used materials (wt.%)

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	LOI*	MAC <sup>#</sup>
<b>CH</b>	--	73.98			—			0.07	0.11		25.79	93.55
<b>GP</b>	71.11	10.04	1.81	0.36	13.06	0.56	0.02	0.14	1.21	0.06	1.79	44.89
<b>OPC</b>	19.52	60.57	4.41	2.63	0.31	0.90	0.89	4.01	2.84	0.21	2.74	93.91

\* Loss on ignition at 1000°C

<sup>#</sup> In cm<sup>2</sup>/g

	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CH	Calcite	Quartz	Gypsum	Basannite	Periclase	Amorphous*
<b>CH</b>					95.1	0.8	—				4.1
<b>GP</b>					—	0.5	0.7				98.9
<b>OPC</b>	52.1	11.5	4.3	8.6	—	3.3	0.3	3.4	2.6	0.6	12.8

\* Amorphous or/and unidentified obtained using external standard

Table 2.2 : Physical properties of used materials measured by laser granulometry, pycnometry, Blaine and BET tests.

	D <sub>50</sub> (μm)	Density	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	BET (m <sup>2</sup> /g)
<b>CH</b>	5.3	2.23	—	—
<b>GP</b>	10.2	2.54	593	0.70
<b>OPC</b>	16.3	3.11	395	1.26

Pastes of glass powder and Ca(OH)<sub>2</sub> were prepared with a propeller mixer (2 min, 2000 rpm) under nitrogen atmosphere, with GP:CH mass ratios of 1:3, 1:1, and 3:1. The water-to-binder (w/b) mass ratio was fixed to 0.75 to obtain a sufficient workability. The samples were cast into sealed containers and preserved in a desiccator until testing ages of 7, 14, 28, 56, and 91 days. Before each test, the samples were ground to an average diameter of d<sub>50</sub>=40 μm, and the hydration was stopped using two solvent exchanges (isopropanol and diethyl ether). The solvents were removed first by filtration and then by vacuum drying. On the other hand, three sets of cement pastes were prepared with partial substitution (wt.%) of Portland cement (OPC) by glass powder at different rates: the system OPC with 100% Portland cement, the system 10GP with 10% of glass powder (90% OPC) and the system 20GP (80% OPC+20% GP), as reported in Table 2.3. The cement pastes were prepared with a w/b mass ratio of 0.485 using a high-shear mixer. The same conservation and hydration stoppage procedures, used for CH mixtures, were applied to GP-OPC systems.

Table 2.3 : Mix design for CH and OPC pastes

Ca(OH) <sub>2</sub> mixes	GP:CH ratio	W/B	Cement pastes	GP:OPC ratio	W/B
25GP	25:75	0.75	OPC	0:100	0.485
50GP	50:50	0.75	10GP	10:90	0.485
75GP	75:25	0.75	20GP	20:80	0.485

### 2.3.2 Thermogravimetry

Thermogravimetric analyses (TGA) were conducted using a TA instrument SDT Q600. The analysis was run with ~50 mg samples over a temperature range of 30–1000°C with a heating rate of 20°C/min. N<sub>2</sub> was used as a purging gas at a rate of 50 mL/min. TGA investigations allowed the determination of bound water and the mass loss corresponding to the portlandite decomposition. The bound water content was used to normalise the initial content of reactants and calculate the MAC of hydrated samples, which was necessary for the quantification of XRD patterns using the external standard method.

### 2.3.3 Selective acid dissolution and ICP-AES

Selective dissolution was used to determine the amount of unreacted GP in hydrated samples. The method was first carried out on anhydrous (raw) materials to test the effectiveness of the technique and to measure their dissolution. The values of the insoluble residues (97.9% for GP and 0.1% for CH) were used later to correct the unreacted GP measured in hydrated mixes. The dissolution was performed as follows: 1 g ( $\pm 0.0005$  g) of sample after hydration stoppage was placed in a beaker with 3 ml of HNO<sub>3</sub> and 97 ml of distilled water. The acid attack was continued for 30 min under continuous stirring. In order to determine the residue, the solution was first filtered using a 0.7-1  $\mu$ m ashless filter paper, the residue with the filter was placed in a crucible, put in a furnace at 1000°C and then weighed.

On the other hand, the filtrate (100 ml) was diluted with distilled water to reach 1 L and analysed using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). The concentrations of silicon, sodium and calcium elements were quantified using an ULTIMA 2000 ICP-AES (Jobin Yvon Horiba).

### 2.3.4 X-ray diffraction data collection

A PANalytical X'pert Pro MRD diffractometer was used to acquire the X-ray powder diffraction patterns at 50 mA and 40 kV. Measurements were performed on flat surfaces of back-loaded samples with a Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) geometry, using Soller slits of 0.04 rad, incident divergence and anti-scatter slits of 0.5°. A PIXcel 1D detector with an active length of 3.347 ° $2\theta$  was used for the data collection. The acquisition was performed over an angular range of 5 to 70° $2\theta$  with a step size of 0.0263° $2\theta$  and a counting time of 176 s, resulting in a time of 30 min

per scan. During the scans, the samples were spun at 8 rpm around the vertical goniometer axis to improve particle statistics. A corundum powder ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) was used as an internal and external standard (Alfa Aesar, crystallinity calibrated to 98.2% using the NIST SRM676a standard). The standard was frequently tested to consider the attenuation of the X-ray tube intensity.

### 2.3.5 Quantitative XRD analysis

The XRD experimental patterns were modelled using Xpert HighScore Plus 4.7a from PANalytical. The approach used for the profile fitting can be divided into three key steps, as proposed by Stetsko et al. [32]:

#### 2.3.5.1 Traditional Rietveld with only the crystalline phases

In this step, a high order Chebyshev polynomial background is required to exclude all the amorphous content from the calculation. During the refinement, some parameters were subject to restrictions to avoid an unrealistic fit with aberrant values for the crystal parameters. Therefore, the lattice parameters variation was limited to a range of 1% and the Full Width at Half-Maximum (FWHM) to a range of 0.0001–0.2. The peak shape and the preferential orientation parameters were adjusted iteratively on raw materials only when necessary (i.e. in the case of a high weighted profile residue or a high goodness of fit) and then kept constant for the rest of the analysis. Following the refinement, the scale factors and cell volumes were used to estimate the absolute weight fraction of each phase using the external standard method (eq. 2.1 and 2.2). The mass attenuation coefficient (MAC,  $\mu$ ) for each sample was derived from XRF chemical composition for anhydrous samples, and by a combination of XRF and TGA for hydrated samples.

$$w_{\alpha} = \frac{S_{\alpha} \cdot (ZMV)_{\alpha}}{S_{ES} \cdot (ZMV)_{ES}} \frac{\mu_{sample}}{\mu_{ES}} w_{ES,crist} \quad (eq. 2.1)$$

$$w_{amorphous} = 1 - \sum_{\alpha}^{np} w_{\alpha} \quad (eq. 2.2)$$

Where:

$w_{\alpha}$	: Weight fraction of phase $\alpha$
$w_{amorphous}$	: Weight fraction of the total amorphous content
$S_{\alpha,ES}$	: Refined scale factor of phase $\alpha$ , or of external standard (ES)
$Z, M, V$	: Number of formula units per unit cell, the mass of the formula unit and the unit cell volume
$\mu_{sample,ES}$	: Mass absorption coefficient of phase $\alpha$ (or ES)
$w_{ES,crist}$	: Crystallinity of the external standard
$np$	: Number of phases included in the calculation

### 2.3.5.2 Definition and calibration of the PONKCS pseudo-structure

The use of a PONKCS phase allows the quantification of a specific amorphous material (e.g. SCMs), by fitting a pseudo-structure to the amorphous contribution of the material to the XRD pattern (see Figure 2.1). The pseudo-phase can be defined using an existing “hkl phase” with partial structure information or a newly defined set of related peaks with no structure information [30]. It is also worth mentioning that the amorphous hump can be fitted easily with a variety of space groups. However, it is preferable to use a cubic crystal system (with only one lattice parameter) to reduce the number of refined parameters. Another parameter affecting the accuracy of the PONKCS phase quantification is the choice of the background. Different choices of the background have been reported in the literature. Madsen et al. [38] used a third order Chebyshev polynomial with a  $1/2\theta$  parameter, while Snelling et al. [6] reported that a first order Chebyshev polynomial with a  $1/2\theta$  parameter gives the best fit. On the other hand, Stetsko et al. [32] recommended the use of a first-order polynomial background. Otherwise, the background can also be fitted manually, but this will alter the inter-laboratory reproducibility of the method since it depends mainly on the user's judgement.

In this study, the glass powder was defined as a single phase using a set of pseudo-Voigt peaks while the C-S-H was modelled using an “hkl file” based on Tobermorite 14 Å crystal structure [39]. The diffuse scattering signals of amorphous phases were then refined using the Pawley curve fitting algorithm on a 100% anhydrous GP sample for glass powder (see Figure 2.1) and a 180 days hydrated sample of silica fume and portlandite (ratio of 1 to 3) for C-S-H. In this study, a first-degree polynomial background with a  $1/2\theta$  parameter produced the most reliable fit when using the PONKCS phases. Therefore, this type of background was adopted for all analyses, i.e., for both raw materials and hydrated samples.

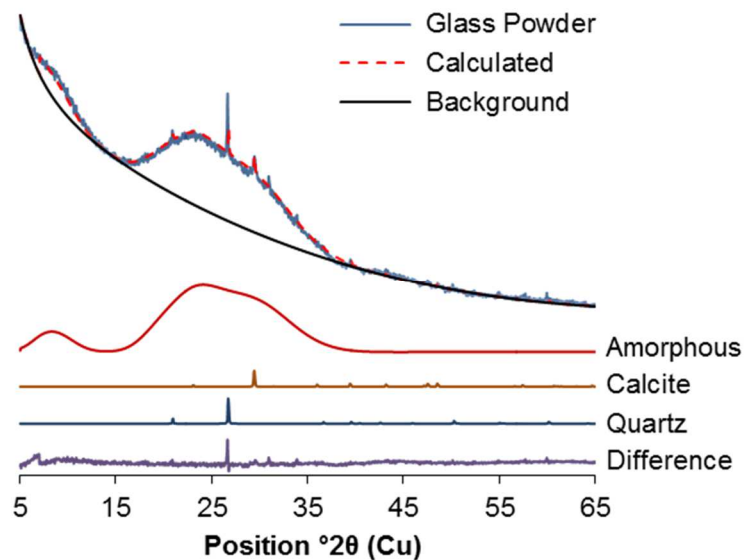


Figure 2.1 : Decomposition of a pure glass powder XRD pattern

After the definition of the PONKCS phase, the quantification required the calibration of the pseudo-phase. Therefore, the “ZMV constant” was determined by the internal standard method (Eq. 2.3) using a 50:50 reference mix of the glass powder and the highly crystalline corundum. It is worth mentioning that the ZM and V values have no physical meaning; they represent an empirical definition of the pseudo-phase for use in the Rietveld refinement.

$$\frac{W_{\alpha}}{W_{\text{strd}}} = \frac{S_{\alpha}(ZMV)_{\alpha}}{S_{\text{strd}}(ZMV)_{\text{strd}}} \quad (\text{eq. 2.3})$$

On the other hand, the C-S-H weight percent in the hydrated samples was determined by difference using the external standard method (instead of a calibration constant for the C-S-H PONKCS phase). This approach was preferred to account for the expected variation of C-S-H composition over the hydration time.

### 2.3.5.3 Insertion of the calibrated PONKCS phase in the refinement

With the ZMV constant, all the parameters needed to quantify the PONKCS phase are available. The new phase can then be implemented in the Rietveld refinement of an unknown sample, and its weight percentage is calculated based on the defined ZMV constant and its refined scale factor. During the refinement with the PONKCS phase, the refined parameters obtained for the crystalline phases in “step a” were kept constant, while only the background was changed to a polynomial with a  $1/2\theta$  parameter and the PONKCS phase was included in the refinement. In the second iteration, all the scale factors were refined simultaneously.

## 2.3.6 SEM-EDS (QEDS)

The scanning electron microscopy was carried out with a Hitachi S-3400 N SEM equipped with an Oxford Inca Energy 250 energy-dispersive spectrometer (EDS). The hydration was stopped by solvent exchange in isopropanol, which allowed the removal of free water. The samples were coarsely ground and mixed in a fast-setting epoxy resin. Once the resin has hardened, the specimens were planarized using a 600 grit SiC paper then polished using a perforated cloth with 3  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$  diamond suspensions with isopropanol as a lubricant. Before the analysis, the samples were degassed under vacuum for 2h and coated with about 15 nm of carbon to avoid surface charging during SEM analysis. The observations were performed with a magnification of 400 $\times$  and an accelerating voltage of 15 kV, allowing the analysis over a region of interest of 300  $\mu\text{m}$   $\times$  240  $\mu\text{m}$ .

The chemistry of around 700 micro-volume was investigated using an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) point analysis. A counting time of 20 s per spot was employed to obtain quantifiable and high quality spectra. Afterwards, the quantitative analyses (QEDS) were achieved by post-processing the EDS spectra with the NIST software DTSA-II and using synthetic standards to calibrate the quantification (pure  $\text{C}_2\text{S}$  for Ca and Si, pure  $\text{C}_3\text{A}$  for Al, olivine for Mg and Fe, anhydrite for S, orthoclase for K, tugtupite for Na and Cl, and sphene for

*Ti*). Finally, invalid measurements due to micro-cracked products and local charging were eliminated based on the Duane-Hunt limit.

## 2.4 RESULTS

### 2.4.1 Calibration of the PONKCS method for GP

The repeatability (95% confidence interval) and the accuracy (i.e. bias between the PONKCS measures and the true weighed values) of the developed quantification method were first evaluated on simple anhydrous binary systems. Homogenised mixes of varying proportions of GP and corundum/portlandite were prepared to calibrate the pseudo-phase (see Table 2.4). Triplicate measurements were done on arbitrary samples, prepared separately with the same composition, to assess the error related to the sample preparation (i.e. repeatability of the measurement). The decomposition of the calculated patterns, showing the contribution of each phase, is illustrated in Figure 2.2.

Table 2.4 : Composition of the anhydrous systems employed to assess the accuracy and precision of the PONKCS method applied to GP.

Dry samples	GP	CH	Corundum
10GP90Corr (x3)	10		90
20GP80Corr (x3)	20		80
30GP70Corr	30		70
50GP50Corr (x3)	50		50
70GP30Corr	70		30
90GP10Corr (x2)	90		10
25GP75CH	25	75	
50GP50CH (x3)	50	50	
75GP25CH	75	25	

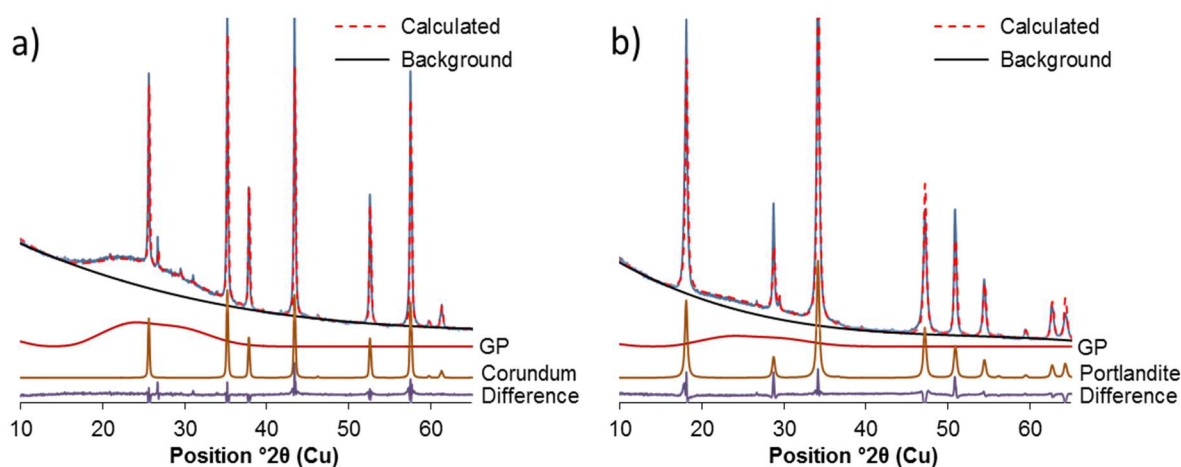


Figure 2.2 : XRD pattern decomposition of preblended anhydrous samples: a) 50GP50Corr and b) 25GP75CH. The experimental and calculated patterns are shown respectively in blue and dashed-red lines.

For the mixes performed in triplicate, the results showed a  $2\sigma$  repeatability of 0.65% on average, without exceeding 0.93%. Moreover, the average measured-weighed bias was 0.9 wt.% (max 1.5 wt.%). Considering that the sample homogenisation may be more limiting than the XRD analysis procedure itself [6], it can be concluded that the method shows a high precision and a high accuracy in the quantification of GP in anhydrous mixes (within 1.5% of the weighed amount of SCM). The correlation between the measured and weighed amounts of GP is shown in Figure 2.3.

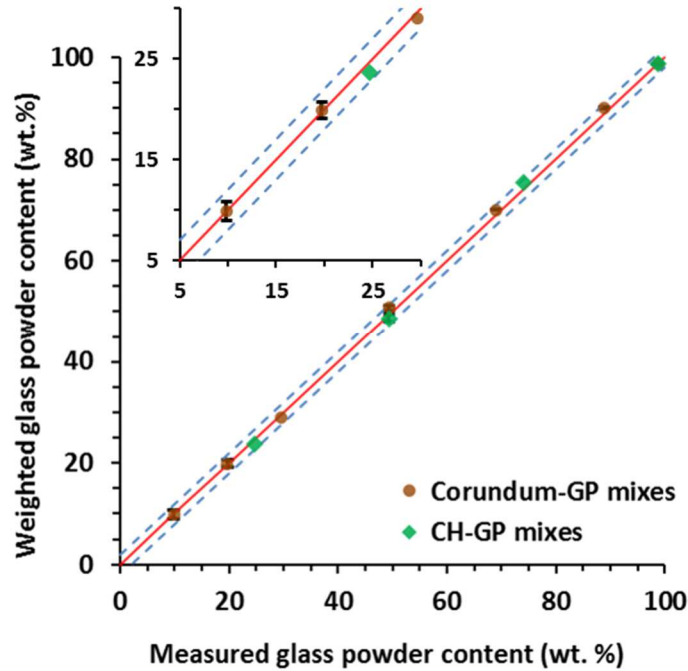


Figure 2.3 : Correlation between the weighed and measured glass powder content (wt. %) in the simulated anhydrous mixes with corundum and portlandite. The red line shows the 1:1 correlation while the dashed blue lines represent a tolerance interval of  $\pm 2$  wt. %. The error bars describe the repeatability of the measurement.

#### 2.4.2 Assessment of the PONKCS reliability in hydrated systems with GP

The hydration of cement leads to the formation of amorphous products, mainly C-S-H. This adds a level of complexity to quantitative analysis of the degree of reaction of SCMs due to the potential overlap between the SCMs and C-S-H amorphous humps. To address this issue, the Rietveld-PONKCS method was tested for different blended systems of increasing complexity: first, for hydrated mixes of GP and portlandite simulating the pozzolanic reaction (with 25, 50, and 75% GP), and then for blended cement pastes with 10% and 20% GP replacements to analyse the reactivity of the glass powder in cementitious matrices. As an example, Figure 2.4 depicts the deconvolution of XRD patterns of hydrated GP-CH systems after 28 days of hydration. An increase of residual amorphous GP in increasing initial GP content is clearly shown in Figure 2.4 and the results are further discussed in the next subsections, along with results of other independent methods used to cross-check the Rietveld-PONKCS analyses.

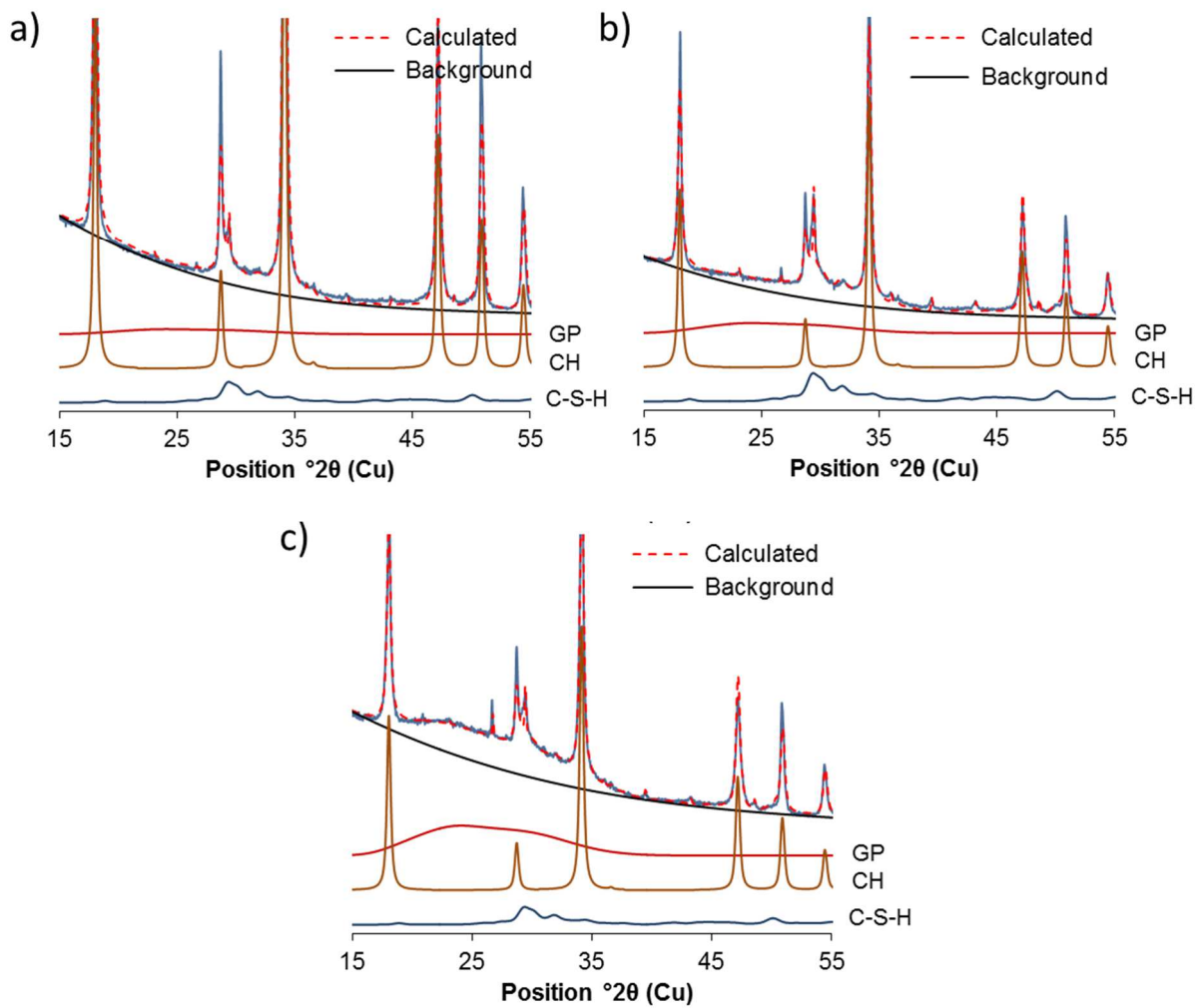


Figure 2.4 : XRD pattern decomposition of 28-day hydrated GP-CH systems: a) 25GP and b) 50GP and c) 75GP.

### 2.4.2.1 Comparison of independent methods for the quantification of GP in synthetic systems

#### 2.4.2.1.1 Direct methods for the quantification of unreacted GP

The Rietveld-PONKCS method was first applied to simple hydrated mixes of GP and portlandite, and the extent of reaction of GP was determined at 7, 14, 28, 56, and 91 days. The degree of reaction of GP, normalised to the initial amount in the mix (i.e., corrected with the bound water), was compared in Figure 2.5 with the results of the insoluble residue after acid dissolution. Overall, the two methods show very comparable results, with an average difference of the unreacted GP content of 0.7 wt.% (max 2.1 wt.%).

It is worth mentioning that due to the variation of GP content in the mixes, a modification in the hydrates composition is also expected. However, the aim of this paper is the quantification of the degree of reaction of GP, whereas the hydration products are further discussed in [40].



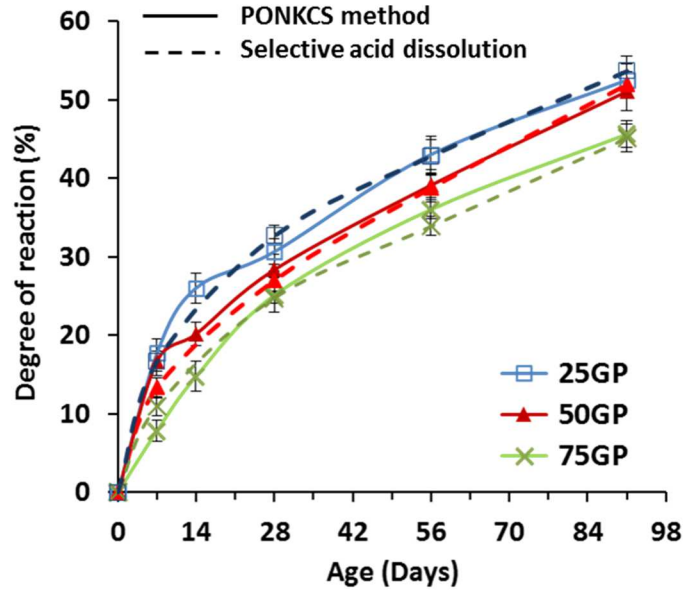


Figure 2.5 : Comparison of the degree of reaction of GP measured by Rietveld-PONKCS and by acid dissolution methods. The error bars show ranges of measurements.

#### 2.4.2.1.2 Indirect methods and mass balance analyses

The amount of reacted SCMs can also be obtained indirectly based on the consumed portlandite (often measured by TGA) and the composition of the formed hydrates. The degree of reaction of SCMs is then calculated based on the amount of silica required to react with portlandite to reach the measured Ca/Si of the C-S-H. This method assumes that the totality of the dissolved silica from the SCM reacts with portlandite to form C-S-H. In the case of simple CH-GP systems, this assumption is realistic and therefore the degree of reaction (i.e. the reacted amount) of GP can be retrieved using equation 4.

$$\alpha_{GP} = \frac{W_{CH \text{ consumed, TGA}} \frac{w_{CaO, CH}}{M_{CaO}}}{\left( \frac{Ca}{Si}_{CSH} - \frac{w_{CaO, GP}}{w_{SiO_2, GP}} \frac{M_{SiO_2}}{M_{CaO}} \right) \cdot f \cdot \frac{w_{SiO_2, GP}}{M_{SiO_2}}} \quad (eq. 2.4)$$

With:

- $\alpha_{GP}$  : Degree of hydration
- $W_{CH \text{ consumed, TGA}}$  : Weight of consumed CH
- $w_{oxide, material}$  : Weight percentage of oxide (CaO, SiO<sub>2</sub>) in material (CH, GP)
- $M_{oxide}$  : Molar mass of oxide
- $f$  : Mass fraction of SCM =  $(1 - w_{bound \text{ water, TGA}}) \cdot \text{initial ratio in dry blend}$

Therefore, in the opposite of cement blends where the stoichiometry of SCM reaction is usually assumed due to the complexity of the system [8], the composition of the hydrates in synthetic mixes of GP and CH can be determined correctly. In this aim, two independent methods were employed at the ages of 28, 56, and 91 days of hydration.

First, the composition of the hydrates was determined with EDS by investigating the chemistry of approximately 700 points per sample. Statistical analyses (multivariate Gaussian mixture

modelling) were then carried, according to the method proposed by Wilson et al. [41–43], to isolate a cluster of hydration products and determine its mean composition ( $Si/Ca$ ;  $Si/Na$ ;  $Si/(Ca+Na)$ ;  $SOX$ ) and covariance matrix, as shown in Figure 2.6.

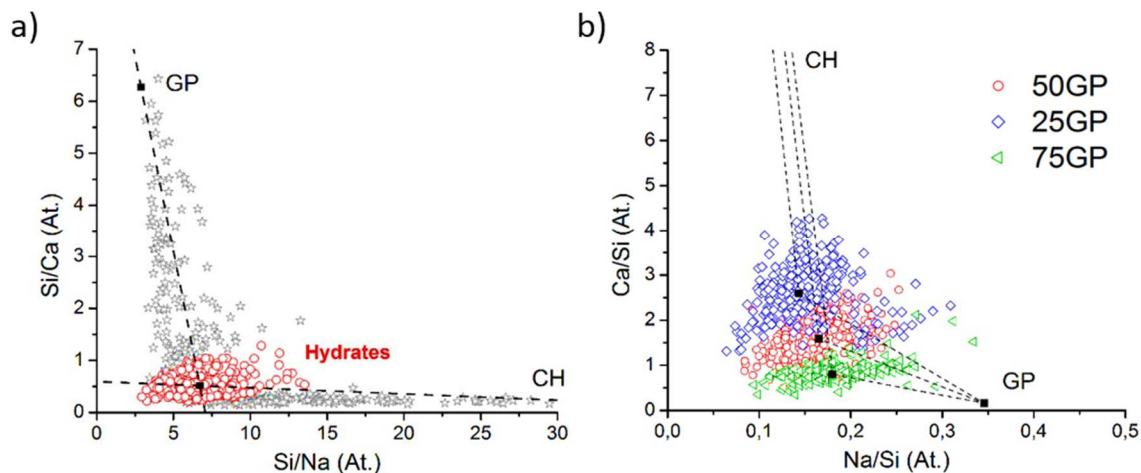


Figure 2.6 : Results of the statistical clustering: a) an example result of the deconvolution method adopted to separate the cluster associated to the hydrates, b) the hydrate clusters for the three systems CH-GP after 91 days of hydration.

Secondly, the filtrates after the acid dissolution were diluted to reach 1 L then analysed using ICP to measure the amounts of Si and Ca. Knowing that the GP remains undissolved after the acid attack, the elements in the solution are mainly provided by the dissolution of the reaction products and the unreacted calcium hydroxide. Therefore, using the results of the TGA to take into account the amount of unreacted CH, the average composition of the product can be determined. These techniques will be, respectively, referred to as TGA/QEDS and TGA/ICP. Figure 2.7 displays the evolution of unreacted GP content in each system as a function of time obtained by the studied techniques.

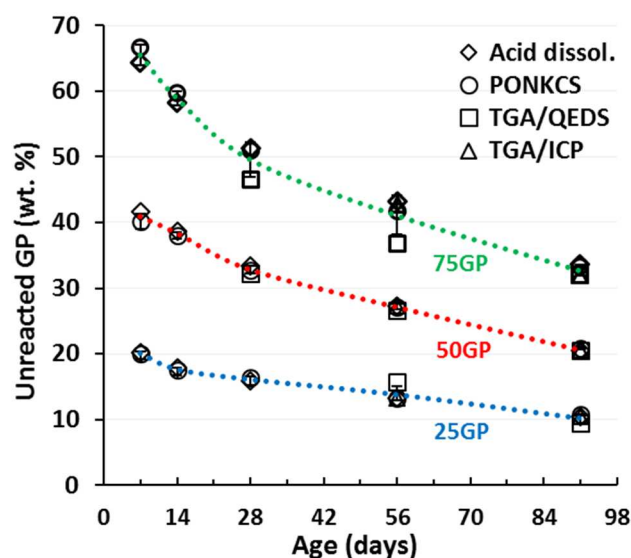


Figure 2.7 : Comparison of the unreacted amount of GP determined by acid dissolution, Rietveld-PONKCS and indirectly using TGA/QEDS and TGA/ICP. Dotted lines and error bars show the mean value and the standard deviation of the four methods.

#### 2.4.2.1.3 Precision and accuracy of the PONKCS method

The accuracy of PONKCS method was assessed by comparing its results to the global mean of the four methods (since the real amount of unreacted GP is not known), while the precision was evaluated by calculating the standard deviation ( $2\sigma$  or 95% confidence interval). As shown in Figure 2.8, a level of precision ( $2\sigma$ ) of 1.2 wt.% and a measurement accuracy of 0.5 wt.% in average (max 1.4 wt.%) were found for the unreacted amount of GP in the hydrated GP-CH systems. It was also observed that the accuracy of the PONKCS method tends to decrease when the mixes contain high amounts of GP. Overall, the Rietveld-PONKCS method provided the most consistent results among the studied methods while the TGA/QEDS showed the largest disparities. This might be related to accumulation of errors, since relatively small errors in the determination of the reacted CH content (TGA) can lead to significant changes in the unreacted amount of GP. Furthermore, the accurate determination of the composition of hydration products (i.e., the average Ca/Si ratio) can be a difficult task due to the variability and heterogeneity of the systems.

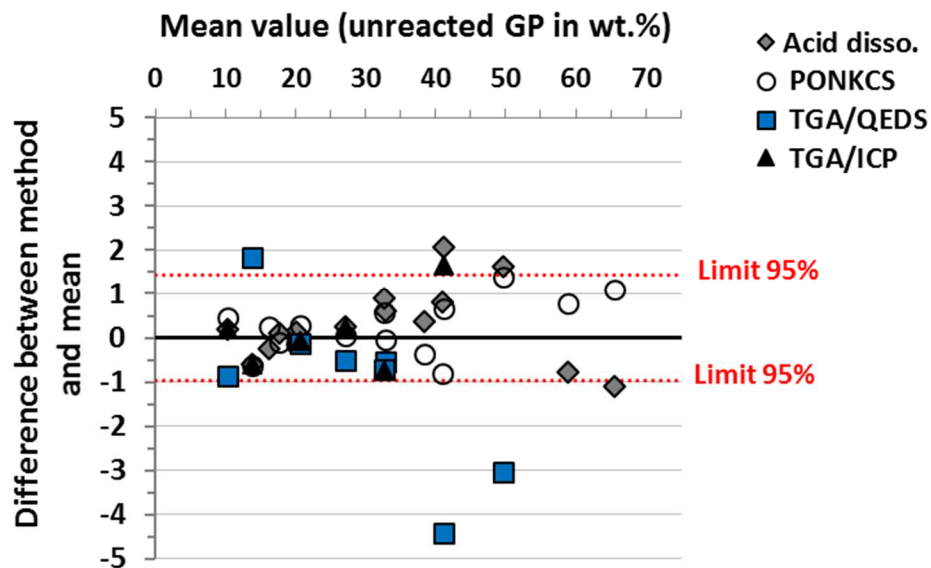


Figure 2.8 : Scatter plot of the difference between the measured unreacted amounts of GP and the mean value of the methods, as function of the mean value. Dotted red lines represent the 95% confidence interval for the unreacted amount of GP determined using the PONKCS method.

#### 2.4.2.1.4 Sensitivity analysis and propagation of uncertainties

The PONKCS and acid dissolution methods allow direct quantification of the unreacted GP content, whereas the other two approaches involve a combination of methods. Thus, even small experimental errors (e.g. on the Ca/Si ratio of the C-S-H and/or the unreacted GP content) could lead to higher discrepancies on the degree of hydration, especially when the initial GP content is low. As shown in Figure 2.9, direct methods for the measurement of the degree of reaction of GP (e.g. acid dissolution, Rietveld-PONKCS) provided the most consistent results while the indirect method showed relatively larger uncertainties. For the Rietveld-PONKCS method, an average precision of 3.8% and an accuracy of 1.7% (max 3.4%) were found for the

measurement of the degree of reaction. On the other hand, the error of TGA/QEDS on the measurement of the degree of reaction of GP was assessed to 6.6% (max 13.3%). In this case, the combined small errors on TGA and/or QEDS measurements have higher impact on the degree of reaction of SCMs.

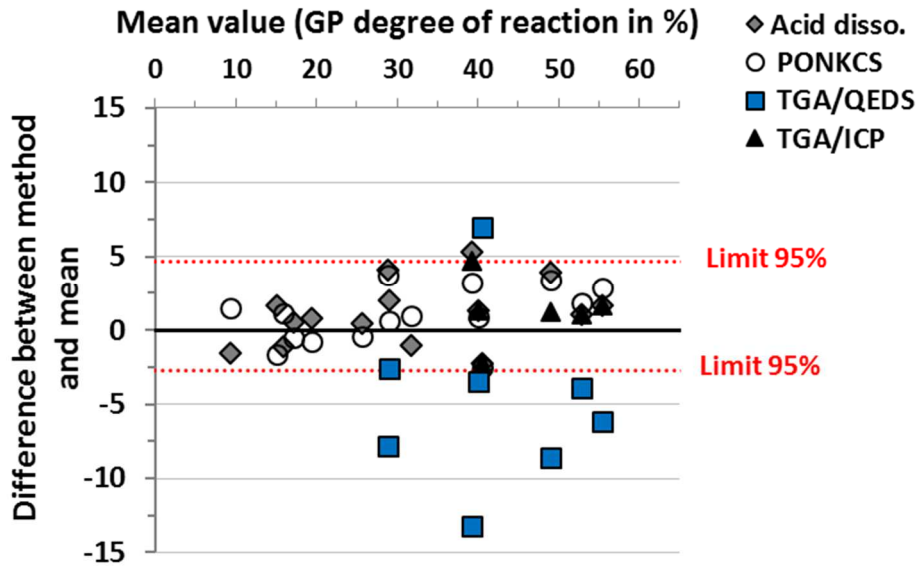


Figure 2.9 : Scatter plot of the difference between the GP degree of reaction and the mean value of the methods as function of the mean value. Dotted red lines represent the 95% confidence interval for degree of reaction of GP determined using the PONKCS method.

Following the determination of the degree of reaction of GP using Rietveld-PONKCS and acid dissolution, equation 4 was used to back calculate the Ca/Si ratio of the C-S-H using the reacted amount of portlandite (TGA). Afterwards, the Ca/Si ratio of the products, obtained by these indirect methods, is compared to the results of QEDS and ICP. The results, shown in Figure 2.10, highlight the sensitivity of the degree of reaction to even small variations in the measured Ca/Si ratio. An average error of 0.21 on the Ca/Si ratio of products was assessed for the Rietveld-PONKCS approach. Also, it should be noted that the characterisation of the silica-rich rims, which appears around hydrating GP particles [35,40], is a limiting parameter for the accurate measurement of the Ca/Si ratio of the products using the EDS point analysis. This might explain the differences with the other techniques.

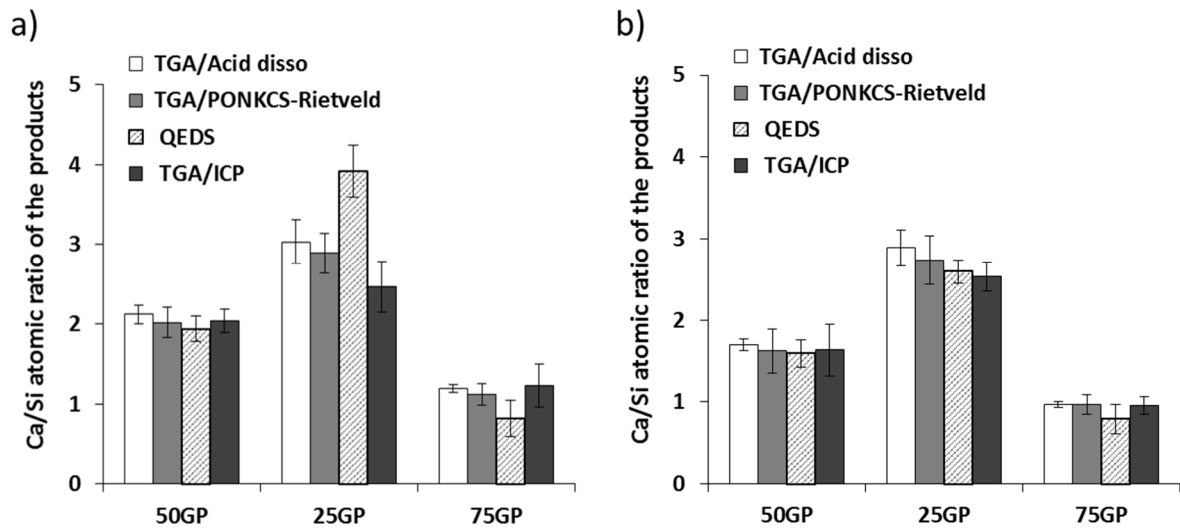


Figure 2.10 : Comparison of the Ca/Si ratios obtained by the different methods at (a) 56 and (b) 91 days of hydration for the studied systems.

## 2.4.3 Application to OPC-GP systems

### 2.4.3.1 Hydrated blended-cement paste with 20% GP replacement

The combination of the Rietveld-PONKCS and the external standard method can provide a wealth of information concerning the hydrates assemblage in blended cement pastes. In fact, the changes in the phase composition of the blended cementitious matrix, due to the reactivity of amorphous SCMs, can be retrieved, both qualitatively and quantitatively ( $\pm 1-3$  wt.%). Figure 2.11 illustrates the time resolved evolution of the hydrates phase assemblage formed in the system 20GP (in wt.%). It should be noted that the term “amorphous” in Figure 2.11 refers to poorly crystalline hydrates (e.g. C-S-H, Fe-containing siliceous hydrogarnet, AFm, hydrotalcite-like phase), which cannot be discerned individually on the XRD patterns. Overall, the results show a slow hydration kinetics of GP, with  $\approx 50$  wt.% residual unreacted GP at 300 days (only  $\approx 5\%$  has reacted after 1 day). On the other hand, more than 90% of the cement clinker has reacted to form C-S-H, portlandite and ettringite, as the main hydration products. The plausibility of the quantified GP reactivity is assessed subsequently using the standard addition method.

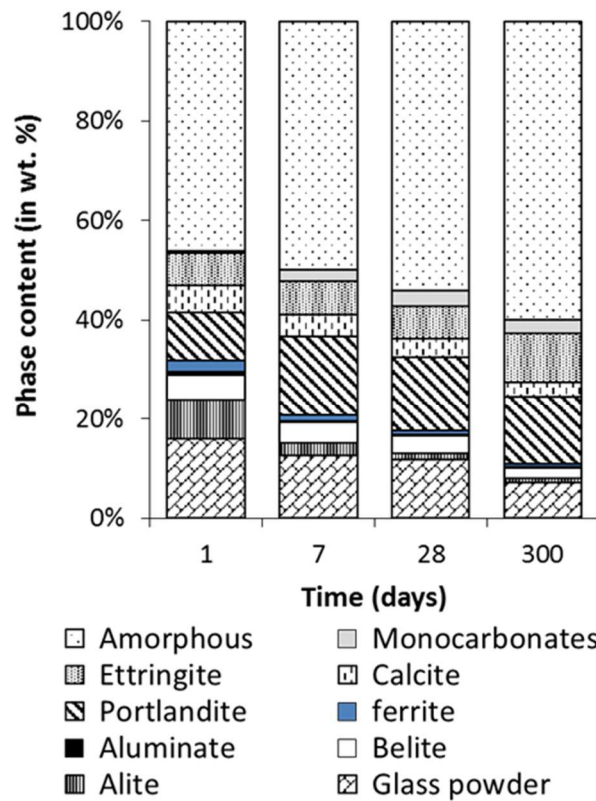


Figure 2.11 : Evolution of the phase assemblage in hydrating blended cement paste consisting of 80% OPC and 20% GP as a function of time. The amount of reacted GP is quantified using the PONKCS methods while the amorphous phase (which includes C-S-H, Fe-containing siliceous hydrogarnet, AFm, hydrotalcite-like phase) was determined using the external standard method.

#### 2.4.3.2 Accuracy of the quantification of GP in cement pastes

For the hydrated blended cement, the accuracy of the method of PONKCS was assessed with the standard-addition method, i.e., by measuring the total GP content in mixtures of 182-day hydrated systems (OPC, 10GP and 20GP) with additional 20 and 40 wt.% glass powder. The extrapolate intercept with the ordinate of the systems with additions thus provide an estimation of the GP in the original sample, as explained by Snellings et al. [6]. As shown in Figure 2.12, the intercepts compare very well with the GP content directly measured by Rietveld-PONKCS, with a difference of 0.4 wt.% on average and 0.5 wt.% at maximum. These differences are much smaller than the precision range (i.e. 95% confidence interval) of the method that was assessed to 1.6 wt.% on average (max 3.4 wt.%), using independent replicates.

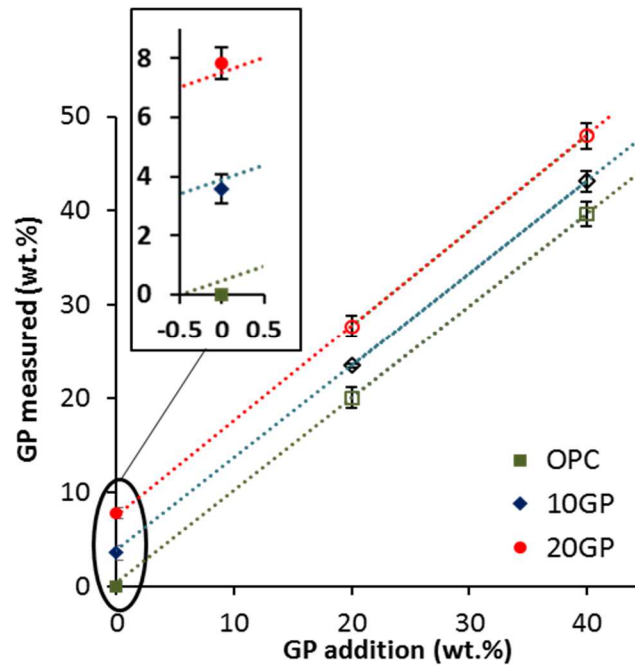


Figure 2.12 : Measured amount of GP using Rietveld-PONKCS method as a function of the additional GP mixed with ground samples of 182 days hydrated blended systems (OPC, 10GP and 20GP). The error bars show the repeatability of the measurement while the intercept with the ordinate gives an estimation of the accuracy of the method.

## 2.5 DISCUSSION

This paper presents an assessment of the accuracy and precision of the Rietveld-PONKCS method for the quantification of amorphous phases in anhydrous and hydrated systems. The proposed approach allowed a direct determination of the contribution of amorphous SCMs and C-S-H (by difference using a standard) in hydrating binders. The glass powder content in blended and hydrated systems of increasing complexity was investigated by cross-checking the results of independent characterisation techniques. For anhydrous binary mixes consisting of GP-CH/Corundum, the quantification method produced high accuracy, with a weighed-measured bias fewer than 1.5 wt.%. For hydrating synthetic mixes of CH and GP, the correctness of the method was assessed by comparison to the global mean of the four studied approaches. Overall, the results of the Rietveld-PONKCS method compared well to the results of acid dissolution and TGA/ICP methods. The average differences between the mean of the methods and the result of each method were respectively 0.5, 0.7 and 0.6 wt.% for Rietveld-PONKCS, acid dissolution and TGA/ICP. On the other hand, TGA/QEDS analyses provided the largest variation among the studied approaches, with an average difference with the mean of 1.5 wt.% (max 4.4 wt.%). However, it should be emphasised, as aforementioned, that the accuracy was discussed in this study only in terms of comparison to the global mean (the real amount of unreacted GP remains unknown). Finally, in the GP-blended cement pastes, the accuracy was estimated to 0.4 wt.% using the standard-addition method.

In the case of GP, a global level of precision better than 3 wt.% was found for the Rietveld-PONKCS method for both anhydrous and hydrated blends. However, even small errors on the unreacted GP content could lead to larger disparities in the degree of reaction of GP. For

instance, in the extreme case of the 10GP system hydrated for 182 days, a measurement error of  $\pm 1$  wt.% in the GP content could result in a scatter of  $\pm 15\%$  in degree of reaction. Consequently, it should be acknowledged that the accuracy of the Rietveld-PONKCS method for GP can drop acutely at high degrees of reaction or/and low replacement rates (e.g. below 10 wt.%) due the estimated precision of 2-3 wt.%. In this case, several replicate testing are needed to improve the statistical certainty and the reliability of the results. Furthermore, it is worth mentioning that even though the Rietveld-PONKCS method showed promising results for glass powder and that no specific hypothesis on the materials composition was necessary for its application, these results might not be reproducible for other SCMs. First, the glass powder has a homogeneous composition, thus it is realistic to assume that the calibrated phase is still representative of GP even after its partial dissolution. Second, the overlap between the GP and C-S-H peaks is minimal, thus the decomposition of the XRD pattern is relatively easy. These conditions do not necessarily apply for materials such as fly ash due its heterogeneity [44] or slag due to the important overlap between its diffuse hump and the C-S-H contribution [7].

In addition, an improvement of the quantification could be achieved by calibrating the PONKCS phase on pre-blended sample with a similar composition of the unknown sample, instead of a sample containing only the phase of interest. To explore this approach, the pseudo-phase of GP was recalibrated using a sample of 182-day hydrated OPC mixed with 20 wt.% GP addition before the application to GP-blended cement pastes. Notably, no significant change was observed on the ZMV value of GP, even if this procedure allowed taking into consideration the presence or the absence of elements absorbing X-rays such as calcium, iron and potassium. Moreover, the incorporation of minor elements (such Al, Na, Mg...) in the C-S-H structure may lead to a change in the C-S-H XRD profile. Therefore, additional improvements of the fit could also be reached with a more adapted C-S-H peak phase profile for hydrated blended cements [6,45].

Overall, it can be concluded that the Rietveld-PONKCS method enables a direct quantification of amorphous phase with a similar accuracy to other techniques such as selective acid dissolution and TGA/ICP. Furthermore, the Rietveld-PONKCS has notable advantages compared to other techniques. First, the method after calibration requires only X-ray diffraction pattern to quantify both the crystalline and amorphous phases in the sample. Second, the direct quantification of GP avoids the accumulation of errors, which is encountered in indirect methods. Third, the method can also be applied to other SCMs, provided a homogeneous composition and no overlap of its amorphous hump with that of the C-S-H. Finally, additional work is still required to attain a more widespread use of the method, with investigations of the interlaboratory consistency and reproducibility. Eventually, further work will aim at developing and testing an optimised analysis protocol with guidelines and specifications concerning: the definition of the background, the number of refined parameters and their variation range, the definition and the calibration of the pseudo-phase, the size of particles, the limitations of the method, and more.



## 2.6 CONCLUSION

In this work, the Rietveld-PONKCS method was applied for the quantification of the degree of reaction of glass powder in anhydrous and hydrated binary pastes of CH-GP and OPC-GP. The following conclusions can be drawn according to the main findings of this study:

- The precision (repeatability) of the measurement of GP content by the Rietveld-PONKCS method was assessed to 1.6 wt.% on average while the accuracy (bias) of the method was lower than 1.5 wt.%.
- The Rietveld-PONKCS method showed a similar accuracy to acid dissolution and TGA/ICP. On the other hand, the indirect method based on TGA/QEDS produced the largest disparities. This is likely related to the complexity of the determination of Ca/Si and to the sensitivity of the approach to errors in the Ca/Si ratio and portlandite consumption.
- The main advantages of the Rietveld-PONKCS method are the ease and speed of the analyses, the fact that it is a direct measurement and that no assumptions are required (errors are not accumulated), and the comprehensive information which can be retrieved from a single experimental test (XRD analysis).
- Despite the apparent simplicity of the PONKCS method, the analyst experience and a good knowledge in crystallography are prerequisite to reach a good analytical accuracy and meaningful results. In addition, further effort and crosschecking work are necessary for the development of an optimised and standardised analysis procedure.

Given the promising results of the Rietveld-PONKCS approach, this method is expected to quickly become a standard tool in the material science of cement and concrete, with its particular use to evaluate the reactivity of amorphous SCMs. Moreover, the choice of high quality SCMs can be facilitated through the assessment of their influence on the hydrates phase assemblage and, with further development, the prediction of their impact on the long term properties of concrete.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out in the frame of the International Associated Laboratory LIA-EcoMat and funded by IFSTTAR (France) and the University of Sherbrooke (Canada). The authors gratefully acknowledge the financial support of the SAQ Industrial Chair on Valorization of Glass in Materials.

## REFERENCES

- [1] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256. doi:10.1016/j.cemconres.2010.12.001.

- [2] H.F.W. Taylor, Cement chemistry. 2nd ed., Acad. Press. 20 (1997) 335. doi:10.1016/S0958-9465(98)00023-7.
- [3] M.C.G. Juenger, R. Siddique, Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, Cem. Concr. Res. 78 (2015) 71–80. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2015.03.018.
- [4] M. Thomas, Supplementary cementing materials in concrete, CRC press, 2013. doi:10.1201/b14493.
- [5] N. Schwarz, H. Cam, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash, Cem. Concr. Compos. 30 (2008) 486–496. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.02.001.
- [6] R. Snellings, A. Salze, K.L. Scrivener, Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements, Cem. Concr. Res. 64 (2014) 89–98. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2014.06.011.
- [7] P.T. Durdziński, M. Ben Haha, S.A. Bernal, N. De Belie, E. Gruyaert, B. Lothenbach, E. Menéndez Méndez, J.L. Provis, A. Schöler, C. Stabler, Z. Tan, Y. Villagrán Zaccardi, A. Vollpracht, F. Winnefeld, M. Zajac, K.L. Scrivener, Outcomes of the RILEM round robin on degree of reaction of slag and fly ash in blended cements, Mater. Struct. Constr. 50 (2017). doi:10.1617/s11527-017-1002-1.
- [8] K.L. Scrivener, B. Lothenbach, N. De Belie, E. Gruyaert, J. Skibsted, R. Snellings, A. Vollpracht, TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs, Mater. Struct. 48 (2015) 835–862. doi:10.1617/s11527-015-0527-4.
- [9] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, 2016. doi:10.7693/wl20150205.
- [10] S. Li, D.M. Roy, A. Kumar, Quantitative determination of pozzolanas in hydrated systems of cement or  $\text{Ca(OH)}_2$  with fly ash or silica fume, Cem. Concr. Res. 15 (1985) 1079–1086. doi:10.1016/0008-8846(85)90100-0.
- [11] H. Maraghechi, M. Maraghechi, F. Rajabipour, C.G. Pantano, Pozzolanic reactivity of recycled glass powder at elevated temperatures: Reaction stoichiometry, reaction products and effect of alkali activation, Cem. Concr. Compos. 53 (2014) 105–114. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2014.06.015.
- [12] K. Luke, F.P. Glasser, Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements, Cem. Concr. Res. 17 (1987) 273–282. doi:10.1016/0008-8846(87)90110-4.
- [13] V. Kocaba, Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, EPFL, 2009. doi:10.5075/epfl-thesis-4523.
- [14] M. Ben Haha, K. De Weerd, B. Lothenbach, Quantification of the degree of reaction of fly ash, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 1620–1629. doi:10.1016/j.cemconres.2010.07.004.
- [15] S. Ohsawa, K. Asaga, S. Goto, M. Daimon, Quantitative determination of fly ash in the hydrated fly ash -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca(OH)}_2$  system, Cem. Concr. Res. 15 (1985) 357–366. doi:10.1016/0008-8846(85)90047-X.
- [16] V. Kocaba, E. Gallucci, K.L. Scrivener, Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 511–525. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.11.010.
- [17] F. Avet, X. Li, K. Scrivener, Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends, Cem. Concr. Res. 106 (2018) 40–48. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.01.009.
- [18] E.M.J. Berodier, Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration, 6417 (2015) 1–136.

- [19] K.L. Scrivener, B. Lothenbach, N. De Belie, E. Grunyaert, J. Skibsted, R. Snellings, A. Vollpracht, TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs: State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs, *Mater. Struct. Constr.* 48 (2015) 835–862. doi:10.1617/s11527-015-0527-4.
- [20] P.-Y. Mahieux, J.-E. Aubert, M. Cyr, M. Coutand, B. Husson, Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes – Contribution of the Rietveld method, *Waste Manag.* 30 (2010) 378–388. doi:10.1016/J.WASMAN.2009.10.023.
- [21] P. Stutzman, Powder diffraction analysis of hydraulic cements: ASTM Rietveld round-robin results on precision, *Powder Diffr.* 20 (2005) 97–100. doi:10.1154/1.1913712.
- [22] M. García-Maté, G. Álvarez-Pinazo, L. León-Reina, A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative phase analyses of SRM 2686a: A standard Portland clinker, *Cem. Concr. Res.* 115 (2019) 361–366. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.09.011.
- [23] P.E. Stutzman, Direct Determination of Phases in Portland Cements by Quantitative X-Ray Powder Diffraction | NIST, *Tech. Note (NIST TN) -*. (2010). <https://www.nist.gov/publications/direct-determination-phases-portland-cements-quantitative-x-ray-powder-diffraction> (accessed June 4, 2019).
- [24] M.A.G. Aranda\*, A.G. De la Torre, L. Leon-Reina, Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 74 (2012) 169–209. doi:10.2138/rmg.2012.74.5.
- [25] G. Le Saoût, V. Kocaba, K. Scrivener, Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 133–148. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2010.10.003.
- [26] H.M. Rietveld, IUCr, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [27] A.G. De, L. Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative amorphous content analysis, *J. Appl. Cryst.* 34 (2001) 196–202. <https://journals.iucr.org/j/issues/2001/02/00/ks0064/ks0064.pdf> (accessed April 14, 2018).
- [28] P.M. Suherman, A. van Riessen, B. O'Connor, D. Li, D. Bolton, H. Fairhurst, Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker, *Powder Diffr.* 17 (2002) 178–185. doi:10.1154/1.1471518.
- [29] D. Jansen, C. Stabler, F. Goetz-Neunhoeffler, S. Dittrich, J. Neubauer, Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method, *Powder Diffr.* 26 (2011) 31–38. doi:10.1154/1.3549186.
- [30] N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen, Quantification of phases with partial or no known crystal structures, *Powder Diffr.* 21 (2006) 278–284. doi:10.1154/1.2362855.
- [31] Z. Sun, A. Vollpracht, Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 110–122. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2017.10.004.
- [32] Y.P. Stetsko, N. Shanahan, H. Deford, A. Zayed, Quantification of supplementary cementitious content in blended Portland cement using an iterative Rietveld-PONKCS technique, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 498–507. doi:10.1107/S1600576717002965.
- [33] C. Naber, S. Stegmeyer, D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, The PONKCS method applied for time resolved XRD quantification of supplementary cementitious material reactivity in hydrating mixtures with ordinary Portland cement, *Constr. Build. Mater.* 214 (2019) 449–457. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.04.157.
- [34] G.V.P. Bhagath Singh, K.V.L. Subramaniam, Quantitative XRD Analysis of Binary Blends of Siliceous

Fly Ash and Hydrated Cement, *J. Mater. Civ. Eng.* 28 (2016) 04016042. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001554.

- [35] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 19–29. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.013.
- [36] K. Zheng, Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Compos.* 67 (2016). doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008.
- [37] D.C. Creagh, J.H. Hubbell, X-ray absorption (or attenuation) coefficients, in: E. Prince (Ed.), *Int. Tables Crystallography, Vol.C Math. Phys. Chem. Tables* (3th Ed., 2004: pp. 230–236.
- [38] I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlett, A.A. Kern, Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction, *Zeitschrift Fur Krist.* 226 (2011) 944–955. doi:10.1524/zkri.2011.1437.
- [39] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf, The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C-S-H Phase, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 505–512. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x.
- [40] M. Mejdi, W. Wilson, M. Saillio, T. Chaussadent, L. Divet, A. Tagnit-Hamou, Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the role of portlandite in the formation of sodium-rich C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 123 (2019) 105790. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105790.
- [41] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Automated coupling of NanoIndentation and Quantitative Energy-Dispersive Spectroscopy (NI-QEDS): A comprehensive method to disclose the micro-chemo-mechanical properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 49–65. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2017.08.016.
- [42] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Unveiling micro-chemo-mechanical properties of C-(A)-S-H and other phases in blended-cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 317–336. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.02.010.
- [43] K. J. Krakowiak, W. Wilson, S. James, S. Musso, F.-J. Ulm, Inference of the phase-to-mechanical property link via coupled X-ray spectrometry and indentation analysis: Application to cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 271–285. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2014.09.001.
- [44] P.T. Durdziński, C.F. Dunant, M. Ben Haha, K.L. Scrivener, A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 111–122. doi:10.1016/j.cemconres.2015.02.008.
- [45] S.T. Bergold, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in-situ XRD, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 119–126. doi:10.1016/j.cemconres.2013.06.001.

# 3 ETUDE DE LA REACTION POZZOLANIQUE DE LA POUDRE DE VERRE RECYCLE ET LE ROLE DE LA PORTLANDITE DANS LA FORMATION DE C-S-H RICHES EN SODIUM

---

## 3.1 AVANT-PROPOS

### Auteurs et affiliations

Mehdi Mejdi<sup>a,b</sup>, William Wilson<sup>b</sup>, Mickael Saillio<sup>a</sup>, Thierry Chaussadent<sup>a</sup>, Loic Divet<sup>a</sup>, and Arezki Tagnit-Hamou<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Paris-Est, MAST, CPDM, IFSTTAR F-77447 Marne-La-Vallée, France

<sup>b</sup> Département de Génie Civil, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada

### Référence

M. Mejdi, W. Wilson, M. Saillio, T. Chaussadent, L. Divet, A. Tagnit-Hamou, Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the role of portlandite in the formation of sodium-rich C-S-H, Cem. Concr. Res. 123 (2019) 105790.

Accepté le 14 juin 2019, doi:10.1016/j.cemconres.2019.105790

### Titre de l'article

Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the role of portlandite in the formation of sodium-rich C-S-H

### Contribution à la thèse

Après la détermination de la cinétique de réaction des ajouts, ce second article vient compléter le précédent avec une caractérisation des produits formés dans des mélanges simples CH-GP. Il décrit particulièrement la méthode (SEM-QEDS) qui va être utilisée par la suite pour déterminer la composition des C-(N)-S-H. Bien que l'étude de ces mélanges simples était motivée initialement par des fins de calibration (et pour évaluer les limites des méthodes), l'interprétation des résultats a permis une meilleure compréhension des mécanismes de réaction de la poudre de verre. En effet, les rapports Ca/Si et Na/Si des C-S-H formés évoluent en fonction des teneurs en GP et CH du système et aussi en fonction de leur proximité des particules de GP.

### Résumé français

L'utilisation de la poudre de verre (GP) comme un ajout cimentaire (SCM) alternatif offre une opportunité avantageuse, d'un point de vue économique et environnemental, pour remplacer le ciment (OPC). En effet, la phase siliceuse amorphe, qui compose ce matériau, permet son utilisation comme un ajout pouzzolanique. Dans cet article, les mécanismes et les produits de la réaction de la poudre de verre, finement broyé, avec la chaux sont étudiés. Le processus réactionnel commence avec la dissolution de la silice du verre, qui va ensuite réagir avec l'hydroxyde de calcium (CH) pour des C-(N)-S-H de composition variable dépendamment du système. Dans les mélanges CH-GP étudiés, la finesse du verre joue un rôle primordial puisqu'elle assure une surface spécifique élevée pour la réaction pouzzolanique de la silice. Cependant, la GP continue à réagir même après la consommation complète de la portlandite, ce qui peut induire l'apparition à long terme d'un gel alcali-silice autour des particules de poudres de verre.

### Abstract

The use of glass powder (GP) as an alternative SCM offers a viable opportunity to partially substitute OPC, and therefore provides economic and environmental benefits. Moreover, the predominant siliceous amorphous phase provides the required component for its use as pozzolanic material. In this work, the mechanism and the products of the finely ground GP reaction with lime are investigated. The released silica, from glass dissolution, reacts with calcium hydroxide (CH) to form C-(N)-S-H with different compositions depending on the system. In the studied CH-GP binder systems, the fineness of GP ensures a higher surface for silica to react, leaving time for the pozzolanic reaction to take place. However, the glass continues to react even after the consumption of CH, which may lead to the apparition of alkali-silica gels around the particles in the long term.

### Keywords

Soda-lime glass powder, pozzolanic reaction, alkali-silica reaction, C-(N)-S-H, lime-pozzolan binder

## 3.2 INTRODUCTION

Socio-economic and environmental benefits could be drawn from the use of locally available resources. For the case of concrete, various by-product supplementary cementitious materials (SCM) have been studied to assess their potential use as reactive addition or cement replacement. Some of them have led to improvements of some concrete properties and have been widely used for many years such as silica fume, fly ash, and slag. Additional alternative materials are currently being studied for similar applications, especially in regions where well known and standardised SCMs are not available. Among them, post-consumption soda-lime glass, for which the predominant siliceous amorphous phase, mainly composed of silica, makes this material very suitable for cement based materials as it can react due to pozzolanic reaction. Yet, the presence of alkalis in soda-lime glass (typically 12-16 wt.% [1]) limits its use as pozzolanic material due to concerns about the possible formation of expansive and deleterious alkali silica gels (N,K-(C)-S-H) formation [2].

It is well documented that partial replacement of aggregates by waste glass can lead to expansion due to the formation of alkali-silica reaction (ASR) gels while fine glass powder (GP) acts as pozzolanic material [3,4]. Schwarz et al. [5] have demonstrated that for a substitution of 5 to 20% of cement and diameters smaller than 100  $\mu\text{m}$ , the glass powder has higher levels of pozzolanicity than fly ash. Similarly, the results of [6–9] showed that for glass powder with a diameter of less than 75  $\mu\text{m}$  the pozzolanic reaction is largely privileged over ASR. Further studies [10–12] agreed that for GP below #100 sieve (150  $\mu\text{m}$ ) and used at cement replacement levels below 30%, glass mortar bars expansion satisfies the reference value (maximum value of 0.1% at 16 days) in accordance with ASTM C1567 [13]. Overall, several studies have associated ASR with coarse glass particles while finely ground glass reduces this risk significantly and exhibits more pozzolanic activity [5,7,11,14]. In the case of coarse glass cullet in cement pastes, the particles progressively dissolve and the released silica ions react with calcium to form calcium silicate hydrates (C-(N,K)-S-H) with low Ca/Si ratios and containing alkalis. However, the deficit of calcium near GP grains eventually induces the formation of silica gel preferably than C-S-H [10]. Even though this behaviour could be expected to be the same for different particle size, it is well recognised that fine glass powder does not undergo ASR and rather improve the long-term mechanical and durability properties of concrete [10,14,15].

Former studies have proposed different explanations of the relationship between the size of glass particles and their behaviour in the cementitious matrix. While it is commonly accepted that the pozzolanic reaction takes place faster than the ASR gel formation [5,10], Bazant et al. [16] have shown, using a mathematical model, that below a given pessimum size (around 1-2 mm), the swelling pressure generated by alkali-silica gel decreases with the size of reactive particles. Thus, based on this assumption, fine glass powder will not lead to any expansion of concrete. On the other hand, Tang et al. [17] have correlated the expansion with the  $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2)$  ratio of gels formed. When this ratio is higher than 0.3, the gels have no significant effect on the expansion. In the case of small hydrating glass particles, the products

have a locally lower alkali to calcium ratio as reported by Shi [18]. Another explanation proposed by Maraghechi et al. [19] suggests that the internal residual cracks in the glass grains are responsible for the development of ASR reaction in the glass while the thin micro-cracks of small particles are innocuous.

Even though the pozzolanic reactivity of GP is recognized, its mechanisms of reaction are still unclear. This might be due to the fact that SCMs and cement hydration reactions occur at the same time but at different rates, which is a complication for the fine distinction between the hydration products of each compound [20][21]. Therefore, the present work focuses on the pozzolanic reaction of fine particles of soda-lime glass with calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , abbr. CH) in order to provide a better understanding of the mechanism of GP hydration. It should be emphasized, as detailed in this study, that lime-pozzolan reaction conditions are different from those encountered in cementitious pore solutions. As such, additional research is needed to investigate the behaviour of glass powder in hydrated blended cements.

### 3.3 MATERIALS AND METHODS

#### 3.3.1 Materials

The conducted investigation focuses mainly on the reaction of post-consumption soda-lime glass powder (GP) and portlandite (CH, chemical grade with 95% purity). The physico-chemical properties of the materials used in this study are reported in Table 3.1 Table 3.2. The oxide and mineral compositions (wt. %) were obtained by X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The physical properties were measured by laser granulometry, pycnometry, Blaine and  $\text{N}_2$  adsorption tests.

Table 3.1 : Chemical compositions of studied materials (Loss on ignition at 1000°C and Mass Absorption Coefficients were added to the table).

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	LOI	MAC*
<b>GP</b>	71.11	10.04	1.81	0.36	13.06	0.56	0.02	0.14	1.21	0.06	1.79	44.89
<b>CH</b>	--	73.98			--			0.07	0.11		25.79	93.55

\* Mass Absorption Coefficients (MAC) were calculated from the international tables of crystallography for CuK $\alpha$  radiation [41] with LOI attributed to water

Table 3.2 : Mineral and physical properties of materials.

	Portlandite	Calcite	Quartz	Amorphous
GP	--	0.5	0.7	98.9
CH	95.1	0.8	--	4.1

	D <sub>50</sub> (μm)	Density	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
GP	10.2	2.54	593	0.70
CH	5.3	2.23	--	--



### 3.3.2 Sample preparation

Three sets of pastes were prepared with a propeller mixer (2min, 2000rpm) in a glove box under nitrogen atmosphere in order to limit the carbonation of the portlandite. The GP/CH weight ratios were set to 1/1, 3/1 and 1/3, while the water (distilled) to binder (GP+CH) ratio was fixed to  $w/b=0.75$  (Table 3.3). The pastes were cast in plastic containers, sealed and stored in a desiccator with soda-lime to avoid  $CO_2$  contamination before testing at the ages of 7, 14, 28, 56, and 91 days of hydration. At each age of testing, the pastes were manually coarsely ground ( $d_{50}$  of  $\sim 600\ \mu m$ ) and placed immediately in isopropanol for 15 min to stop the hydration. The isopropanol was removed first using a Buchner funnel, then by solvent exchange with diethyl ether, which can be easily removed by a short vacuum drying process without affecting the hydrate assemblage [22]. Finally, the powders were manually ground to reach  $d_{50} \approx 40\ \mu m$ . The resulting powders were tested at each age using thermogravimetric analysis (TGA) and XRD.

Table 3.3 : Mix proportioning.

Sample	GP/CH	W/B	Bulk atomic ratio	
25GP75CH	1/3	0.75	Ca/Si = 3.68	Na/Si = 0.18
50GP50CH	1/1	0.75	Ca/Si = 1.33	Na/Si = 0.18
75GP25CH	3/1	0.75	Ca/Si = 0.55	Na/Si = 0.18

### 3.3.3 Thermogravimetric analyses (TGA)

The apparatus used for the TGA investigations was a TA instrument SDT Q600. The analysis were performed from 30 to 1000°C with a heating rate of 20°C/min using a 150 $\mu$ L alumina crucible, filled with  $\sim 50$ mg of the sample. Nitrogen with a flow of 50 mL/min was used as a purging gas. Since the hydration was stopped, the thermogravimetric investigations were used to determine the water content of the sample, which is needed to calculate the Mass Absorption coefficient (MAC) for hydrated samples.

### 3.3.4 Quantitative X-Ray diffraction analyses (QXRD)

X-ray powder diffraction data were acquired using  $CuK\alpha$  radiation with a PANalytical X'pert Pro MRD diffractometer equipped with a PIXcel 1D detector with an active length of  $3.347^\circ 2\theta$ . The tube operating current and voltage were, respectively, 50 mA and 40 kV. The investigations were carried out on back-loaded samples in a Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) geometry, using Soller slits of 0.04 rad, incident divergence and anti-scatter slits of  $0.5^\circ$ . All measurements were collected over an angular range of 5 to  $70^\circ 2\theta$  with a step size of  $0.0263^\circ 2\theta$  and a counting time of 176 s, totalling a time of 30 min per scan. Samples were rotated at 8 rpm around the vertical goniometer axis during data acquisition to improve particle statistics. Furthermore, the internal and external standard methods were employed with an Alfa Aesar  $\alpha$ - $Al_2O_3$  corundum standard, with a frequent scanning of the standard to consider the decay of the X-ray tube.

The standard was previously calibrated to 98.2% crystalline content using a certified corundum standard from the National Institute of Standards and Technology (NIST 676a).

Quantitative XRD analyses were performed using Xpert HighScore Plus 4.7a from PANalytical for modelling the experimental XRD patterns. A first-degree (two parameters) polynomial background with a  $1/2\theta$  parameter was adopted for all tested samples as it produced the most reliable fitting with the PONKCS phases [23]. The Rietveld refinement parameters were iteratively adjusted on raw materials and kept constant for the remaining analysis. The PONKCS method was used to quantify unreacted GP and hydration products. The glass powder was modelled as a single phase using a set of pseudo-Voigt peaks, and the C-S-H was modelled using an HKL file based on Tobermorite 14Å crystal structure [24]. The diffuse scattering signals of these two amorphous phases were defined using the Pawley curve fitting algorithm on 100% anhydrous GP sample and on a 180-days hydrated sample of silica fume and portlandite (ratio of 1 to 3) for C-S-H. Finally, the GP PONKCS phase was calibrated using a 50/50 reference mix of glass powder and the crystalline corundum standard, while the C-S-H amount was determined by difference using the external standard method since its composition varies over hydration time.

### 3.3.5 SEM-EDS quantitative analyses (QEDS)

Scanning electron microscopy was performed on hydrated pastes mixed in a fast-setting epoxy resin at the ages of 28, 56 and 91 days. The observations were carried out on coarsely ground samples since the typical slices were too brittle to support the polishing, and therefore couldn't produce a fine surface finish on large area. Once the resin has set, the samples were levelled using a 600 grit SiC paper and then polished using a perforated cloth with 3 µm and 1 µm diamond suspensions with isopropanol as a lubricant. The samples were rinsed between each step with isopropanol in an ultrasonic bath to minimise contamination. In order to avoid surface charging during SEM analysis, a carbon coating with a thickness of about 15 nm was applied to the samples after 2 hours of vacuum drying. The observations were carried out in a Hitachi S-3400 N SEM equipped with an Oxford Inca Energy 250 energy-dispersive spectrometer (EDS). An accelerating voltage of 15kV and a magnification of 400× were used allowing analyses of 300 µm × 240 µm fields of view.

The chemistry of approximately 700 micro-volumes was investigated using 20 s dwell time to obtain high quality EDS spectra, which were post-processed with the NIST software DTSA-II to achieve quantitative analyses. Pure synthetic  $C_2S$  (for *Ca* and *Si*), pure synthetic  $C_3A$  (for *Al*), olivine (for *Mg* and *Fe*), anhydrite (for *S*), orthoclase (for *K*), tugtupite (for *Na* and *Cl*), and sphene (for *Ti*) were used as standards to calibrate the quantification process. Invalid measurements caused by local charging and surface irregularities were excluded using the Duane-Hunt limit. Afterwards, qualitative chemical mappings of the analysed regions were acquired by averaging three frames using a map dwell time of 512 s.

Statistical analyses were carried out to deconvolute the results using two methods: least-square fitting of the marginal probability density functions and multivariate Gaussian mixture clustering using the maximum likelihood estimation. As further described elsewhere [25–27], each data point  $i$  was described by its chemical properties as dimensions ( $\mathbf{x}_i = [Si_i/Ca_i; Si_i/Na_i; Si_i/(Ca_i+Na_i); SOX_i]$ ) and then assigned to a cluster  $j$  using multivariate deconvolution. The aim of this procedure was to estimate for each cluster  $j$  (particularly for the C-S-H) a vector of mean composition and its covariance matrix.

## 3.4 RESULTS

### 3.4.1 GP pozzolanic reaction

The powder XRD patterns provide significant information about the changes that occur in the pastes as a function of the reaction time. The dry mixes patterns show very pronounced diffraction peaks of portlandite, along with the typical amorphous halo of GP spreading from  $15^\circ$  to  $42^\circ$   $2\theta$  (Figure 3.1). Other minor peaks corresponding to calcite and quartz are also detected in the patterns. Over time, all systems show a similar trend of consumption of GP and CH. In the same time, relatively broad peaks appear on the diffractograms at  $\sim 2\theta$  (d-spacing) of  $7.13^\circ$  (12.37 Å),  $29.24^\circ$  (3.05 Å),  $31.88^\circ$  (2.80 Å) and  $49.95^\circ$  (1.82 Å), which indicates the formation of new products. These peaks correspond to the C-S-H(I) as defined by Taylor [28], with a slight shift to higher angles (i.e. reduction of the interlayer distance). The structure of this product is very similar to the natural tobermorite-type C-S-H,  $(CaO)_5(SiO_2)_6(H_2O)_n$  [29], and has a layered structure with a d-spacing extending from about 11 Å at  $Ca/Si = 1.3$  to 13 Å at  $Ca/Si = 0.8$  [28].

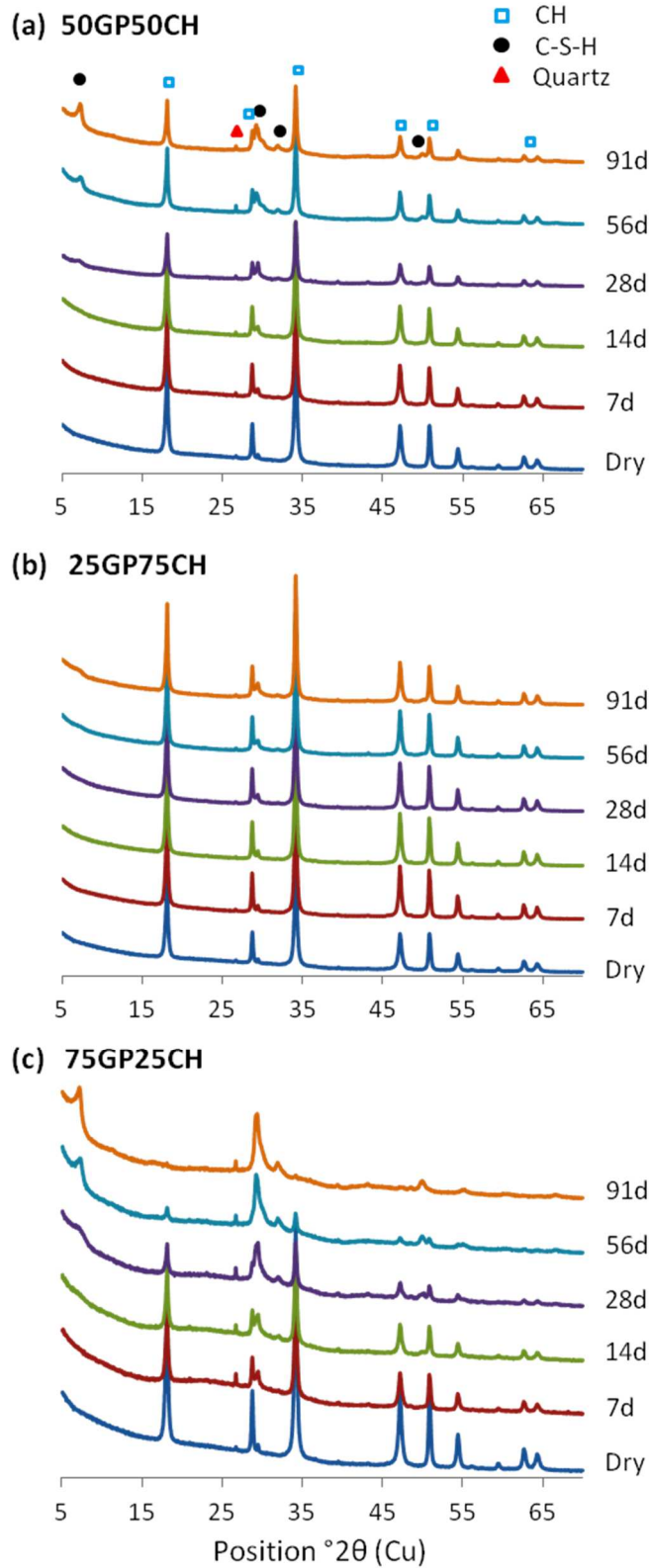


Figure 3.1 : XRD diffractograms of studied systems: (a) 50GP50CH, (b) 25GP75CH and (c) 75GP25CH.

It is worth to mention that the peaks are better defined with higher nano-crystallinity in the mixes with 50% and 75% GP (Figure 3.1 (a) and (c)), while they only start showing at a later age in the 25GP75CH mix (specifically at 91d in Figure 3.1 (b)). This concurs with Taylor's prediction stipulating that the crystallinity of C-S-H(I) decreases with the increase of Ca/Si [28][30]. On the

other hand, the average thickness of C-S-H layers (corresponding to the first broad peak  $\sim 7^\circ 2\theta$ ) is also affected by the sodium retention in the interlayer. Bach et al. [31] has reported a decrease of the d-spacing from 13.98 Å at Na/Si = 0 to 12.79 Å at Na/Si = 0.15. Therefore, silica and sodium availability near the glass grains is likely to decrease Ca/Si and increase the Na/Si ratio and thus promote a locally higher crystalline C-S-H with a reduced interlayer distance. The weight percentages of reacted materials obtained by the QXRD/PONKCS method are reported in Table 3.4.

Table 3.4 : Weight percentages of reactants and products in GP-CH pastes at different ages.

Sample	Age	Bound Water (wt. %)	Unreacted (wt. %)*		Reacted (wt. %)		Formed products (wt %)	Degree of reaction of GP (%)
			CH	GP	CH	GP		
<b>50GP50CH</b>	7d	3.7	36.1	40.1	12.0	8.0	23.8	16.7
	14d	4.8	33.3	38.0	14.3	9.6	28.7	20.2
	28d	8.5 $\pm 0.9$	24.7 $\pm 1.1$	32.8 $\pm 0.9$	21.0 $\pm 1.4$	13.0 $\pm 1.3$	42.5 $\pm 1.4$	28.4 $\pm 1.9$
	56d	10.7	16.1	27.2	28.5	17.5	56.7	39.1
	91d	14.6	14.7	20.9	28.0	21.8	64.4	51.1
<b>25GP75CH</b>	7d	2.7	58.1	20.0	14.9	4.3	21.9	17.7
	14d	4.9	54.6	17.6	16.7	6.2	27.8	26.1
	28d	5.5 $\pm 0.7$	51.3 $\pm 1.4$	16.4 $\pm 0.4$	19.6 $\pm 1.5$	7.3 $\pm 0.8$	32.3 $\pm 1.5$	30.7 $\pm 1.6$
	56d	7.2	45.6	13.2	23.9	10.0	41.1	43.1
	91d	9.7	40.9	10.7	26.8	11.9	48.3	52.5
<b>75GP25CH</b>	7d	3.6	16.1	66.6	8.0	5.7	17.3	7.9
	14d	6.6	12.1	59.7	11.2	10.4	28.1	14.8
	28d	9.2 $\pm 1.0$	5.9 $\pm 0.6$	51.0 $\pm 1.5$	16.8 $\pm 1.1$	17.1 $\pm 1.7$	43.1 $\pm 1.6$	25.1 $\pm 2.2$
	56d	12.9	1.8	41.8	19.9	23.5	56.4	36.0
	91d	18.3	0.4	33.3	20.0	27.9	66.3	45.6

\* Rietveld/PONKCS results

Values without standard deviation are the mean of two measurements

TGA was used to determine the chemically bound water content and the weight loss corresponding to the portlandite decomposition. Moreover, the amount of calcium carbonates, calculated from the derivative of the TGA curve (DTG curve), was used to correct the calcite formed from the portlandite carbonation during the analysis, despite the precautions to prevent it. Finally, the bound water content (excluding the water contained in CH) was used to correct the initial amount of materials in the sample which was then used to calculate the degree of reaction of GP (Table 3.4). A comparison between the CH content calculated from the DTG curves using the tangent method and the results of the Rietveld analysis is shown in Figure 3.2.

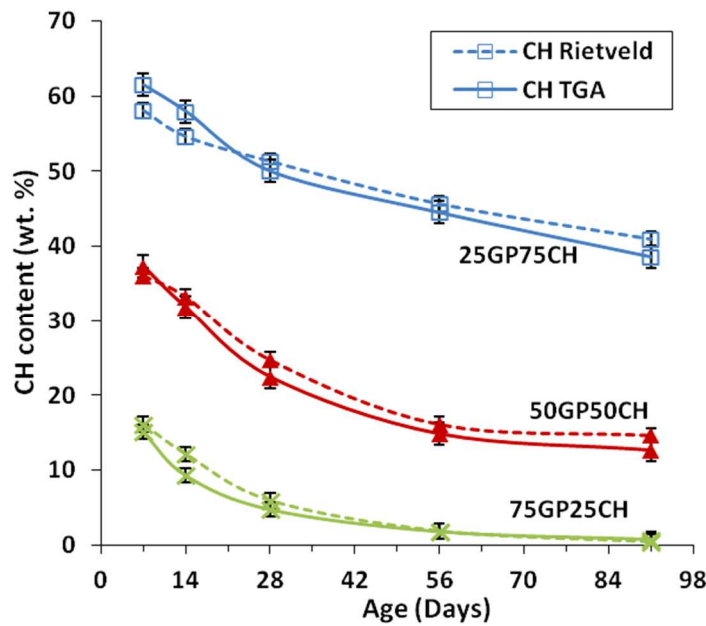


Figure 3.2 : Comparison between the unreacted CH content measured by TGA and XRD/Rietveld. The error bars show the range of the measurements.

In the 75GP25CH mix, almost all calcium hydroxide is consumed. It was anticipated that the pH of the pore solution would drop and therefore GP dissolution will stop or at least slow down significantly. However, a continuous dissolution of glass particles in this mix is observed (Table 3.4). This suggests that the alkalis originating from GP maintain the pH high enough to keep its dissolution. Furthermore, the bound water content in this mix is high compared to the two other mixes and keeps increasing over time. This might suggest the formation of silicate gel rims around the GP particles with higher affinity to bind water. However, the weight ratios of “chemically bound water” to “C-S-H” (formed products) are similar between the three systems. For instance, the weight percentages of water in C-S-H for the three systems at 91 days are in the range of 33- 36 wt.%. Nevertheless, these values are higher than the results reported in [32], showing a variation between 21-26 wt. % of C-S-H water depending on the Ca/Si ratio. Therefore, it is more likely that different types of C-S-H and potentially some silica gel are present in the same system, which may explain the higher water content. The composition of the C-S-H will be further investigated in the section 3.4.2.

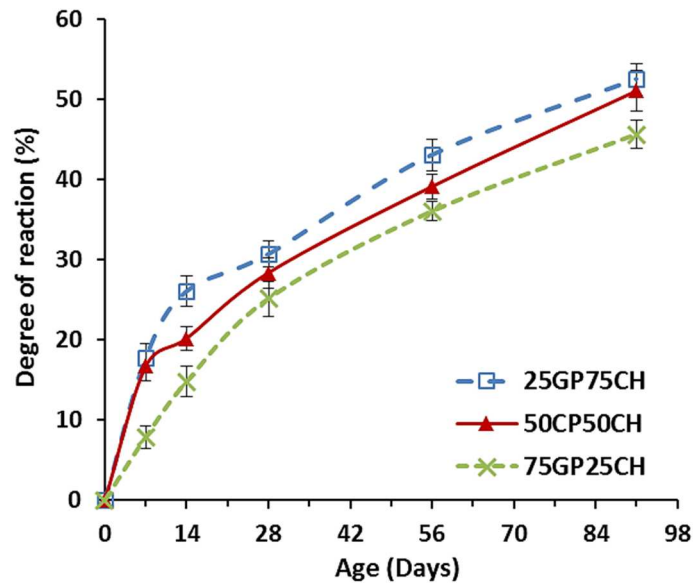


Figure 3.3 : Degree of reaction of GP as a function of time for the studied mixes. The error bars show the range of the measurements.

As shown in Figure 3.3, the reaction degree of glass powder as a function of time was calculated by dividing the reacted amount of glass powder by the nominal amount in the mixture. Interestingly, the rates of GP consumption after 28 days are fairly similar between the three mixes. Moreover, the GP dissolution decreases over time, which can be attributed to the formation of reaction product layers on the surface of glass grains that prevent further dissolution of silica as shown in Figure 3.4. This suggests that the reaction of GP is dependent at first on the surface of particles exposed to the high alkaline pore solution [10], and then controlled by the diffusion of silica through layers of products formed on the surface.

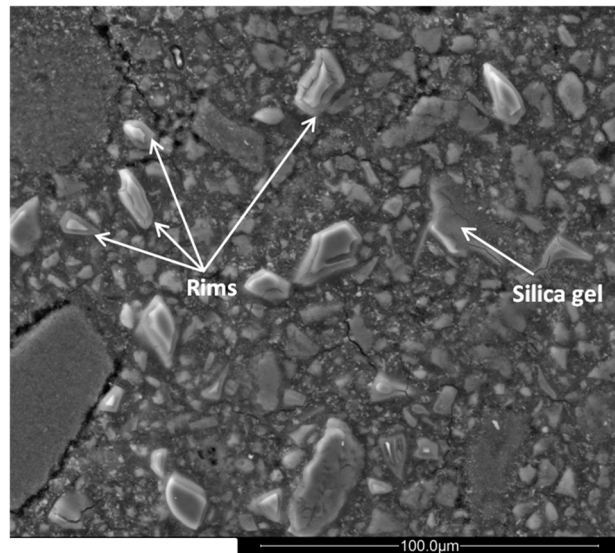


Figure 3.4 : BSE images of the 50GP50CH mix showing the formation of rims around the glass particles. The SEM observations here were carried out on slices.



### 3.4.2 C-(N)-S-H composition

One of the main parameters limiting the use of glass powder at high substitution rates is the large amounts of alkali (mainly  $\text{Na}^+$ ) present in this material. Indeed, the alkalis increase the risk of alkali silica gel formation which can have a deleterious effect on cementitious materials. However, it has been reported that the amount of alkalis bound by the solid phases is strongly enhanced in presence of high pH [33,34] and low Ca/Si C-S-H [10,30], which is the case of GP. In fact, the adsorption of alkali compensates the negative charge at the C-S-H surface due to the deprotonation of  $\equiv\text{SiOH}$  to  $\equiv\text{SiO}^-$  sites that increases with the pH [35]. Therefore, in the absence of competing adsorbing cations such as  $\text{Ca}^{2+}$ , the alkali ions uptake (Na/Si and K/Si) can reach a range of 0.3-0.5 [10,26,35,36].

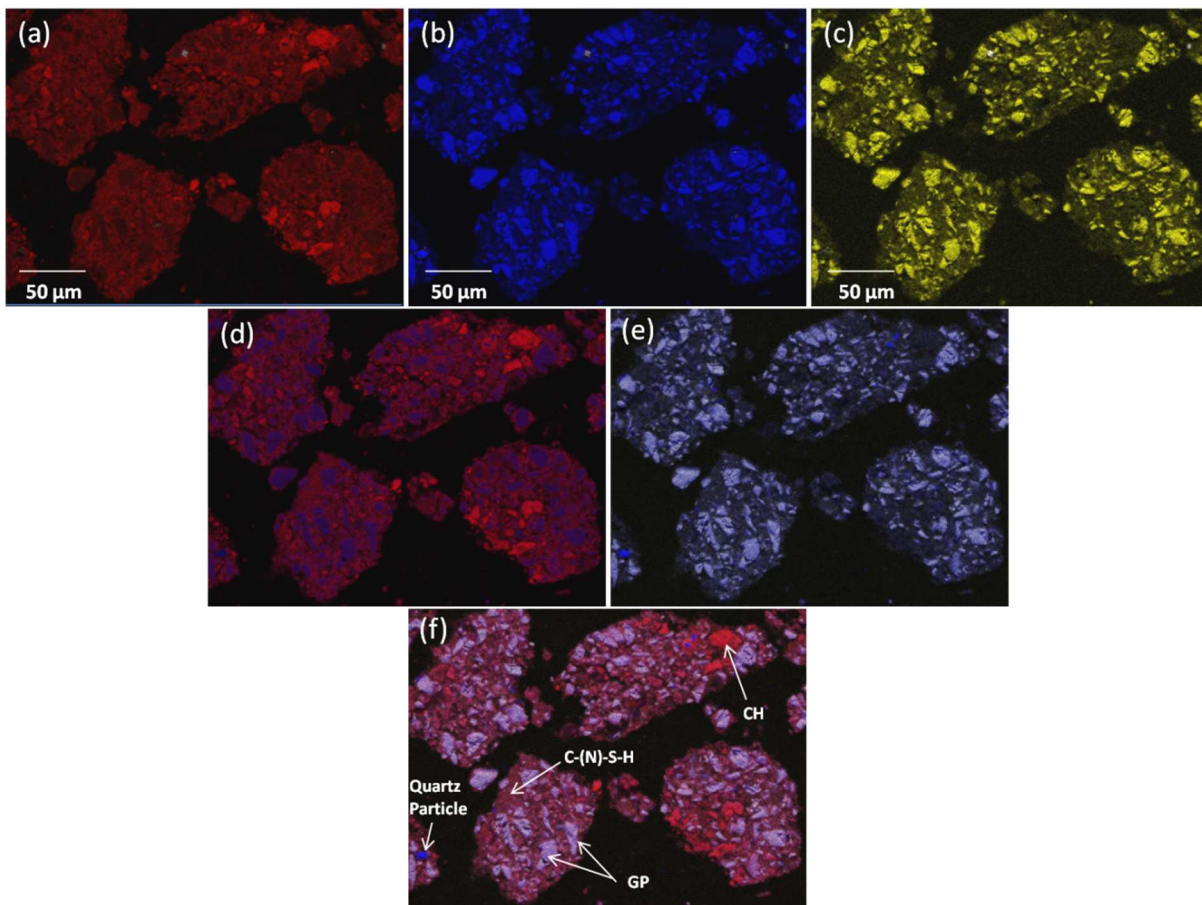


Figure 3.5 : Chemical mappings of a powdered 75GP25CH sample at 56d: (a) Ca, (b) Si and (c) Na. Composite chemical mappings with multilayer combinations of (d) Ca+Si, (e) Si+Na and (f) Ca+Si+Na, which facilitate the recognition of repartitions of the anhydrous and hydrous phases. The black regions represent the epoxy embedding the grains of hydrated pastes.

Figure 3.5 depicts composite chemical mappings of the sample 75GP25CH at 56 days obtained by superposing the mappings of three elements: (a) Ca in red, (b) Si in blue and (c) Na in yellow. The different phases present in this system can then be identified in Figure 3.5(f) based on their colour code in (i.e. chemical composition): unreacted CH appears in red, anhydrous GP appears in light violet due to the high Si content with Ca (~10 wt.%) and Na (~13 wt.%) and the C-(N)-S-H appears in purple. The change of colours between Figure 3.5 (f) and (d) highlights the sorption of sodium ions in C-S-H.



To investigate further this C-(N)-S-H, the point analysis mode of the SEM/EDS was used to acquire the chemical composition of more than 700 points over numerous areas of the sample. The data were statistically analysed and represented as clustered data points. Figure 3.6 displays the data collected on the studied systems at 56 days as a function of Si/Ca, Si/Na atomic ratios and the sum of oxides (SOX), while Table 3.5 regroups average chemical properties of the C-(N)-S-H cluster at the different ages of hydration. The average composition of the C-(N)-S-H and measured compositions (by XRF) of GP and CH were also added in Figure 3.6.

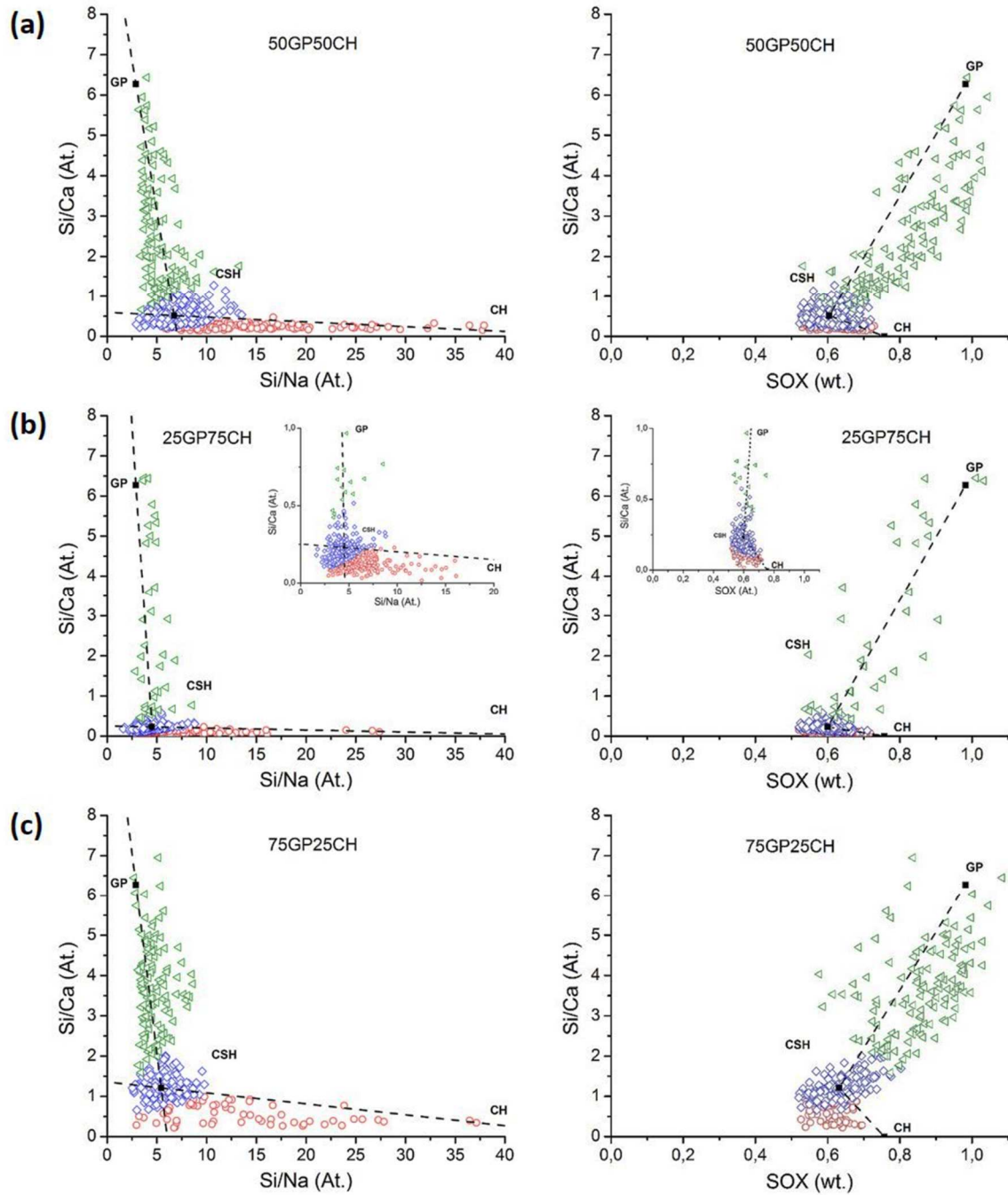


Figure 3.6 : Results of the statistical clustering for systems: (a) 50GP50CH, (b) 25GP75CH and (c) 75GP25CH in representations Si/Ca vs. Si/Na (left) and Si/Ca vs. Sum of oxide (SOX) (right).

Table 3.5 : Average chemical ratios of C-(N)-S-H data points as a function of time (average values are presented with their standard deviation).

	<i>Age</i>	<i>Ca/Si (atomic ratio)</i>	<i>Na/Si (at. ratio)</i>	<i>(Ca+Na)/Si (at. ratio)</i>	<i>Sum of oxides (wt.)</i>
<b>50GP50CH</b>	28d	2.03 $\pm 0.35$	0.14 $\pm 0.06$	2.17 $\pm 0.36$	0.58 $\pm 0.08$
	56d	1.94 $\pm 0.31$	0.15 $\pm 0.03$	2.11 $\pm 0.38$	0.60 $\pm 0.05$
	91d	1.59 $\pm 0.29$	0.17 $\pm 0.04$	1.77 $\pm 0.34$	0.66 $\pm 0.06$
<b>25GP75CH</b>	56d	3.92 $\pm 0.88$	0.23 $\pm 0.04$	4.16 $\pm 0.90$	0.60 $\pm 0.03$
<b>75GP25CH</b>	28d	0.98 $\pm 0.25$	0.18 $\pm 0.03$	1.15 $\pm 0.19$	0.59 $\pm 0.05$
	56d	0.82 $\pm 0.19$	0.18 $\pm 0.06$	1.01 $\pm 0.20$	0.63 $\pm 0.06$
	91d	0.79 $\pm 0.18$	0.19 $\pm 0.03$	0.99 $\pm 0.21$	0.64 $\pm 0.03$

Overall, the EDS analysis shows progressive changes in the microstructure of C-(N)-S-H that are similar to the TGA and XRD results. One major observation is the high standard deviation of the chemical composition of the products, as it is heavily influenced by the zone where the analysis was conducted. The average chemical compositions of C-(N)-S-H, reported in Table 3.5, shows a decrease in Ca/Si ratio over time, from 2.03 to 1.59 in 50GP50CH and 0.98 to 0.79 in 75GP25CH while the Na/Si remains in the 0.14–0.19 range. These results are in agreement with XRD pattern analysis discussed above showing a decrease of Ca/Si and an increase of the Na/Si ratios. On the other hand, the sum of oxides (SOX) gives an indication about the amount of water contained in the C-S-H. When this value is lower than  $\approx 1$ , the investigated volume includes a part that is not measured by the EDS, such as H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub>. Therefore, the SOX tends toward  $\approx 1$  for anhydrous materials, and hydrates are included in the range SOX  $\approx$  [0.55, 0.76] while anhydrous-hydrous mixtures lie in-between [25]. Thus, the low reported values of SOX indicates that the formed C-S-H have a high affinity to bind water. However, this amount decreases over time of hydration (i.e. SOX increases).

The EDS results also show the formation of rims around the glass particles with low *Ca* and high *Si* and *Na* content (Ca/Si  $\sim$  0.36-0.67 and Na/Si  $\sim$  0.19-0.31), which suggests that silica gel could be the main hydration product in this zone. However, the Ca/Si tends to increase by moving away from the GP to the area between particles (Figure 3.7). Yet this zone was occupied initially by CH particles that are hardly detected by EDS probe due to their small size after partial dissolution. Hence, in particular for the 25GP75CH mix which contains high unreacted portlandite content, it is difficult to deconvolute the collected data and to determine accurately whether the analysed area is composed of only C-S-H or a C-S-H/CH mixture. Consequently, a high Ca/Si ratio of  $\sim 4$  is found for the C-S-H. This may be related to the interaction volume ( $\sim 1.5$   $\mu$ m depth) of the EDS probe, which in this case might be larger than the single features [37,38].

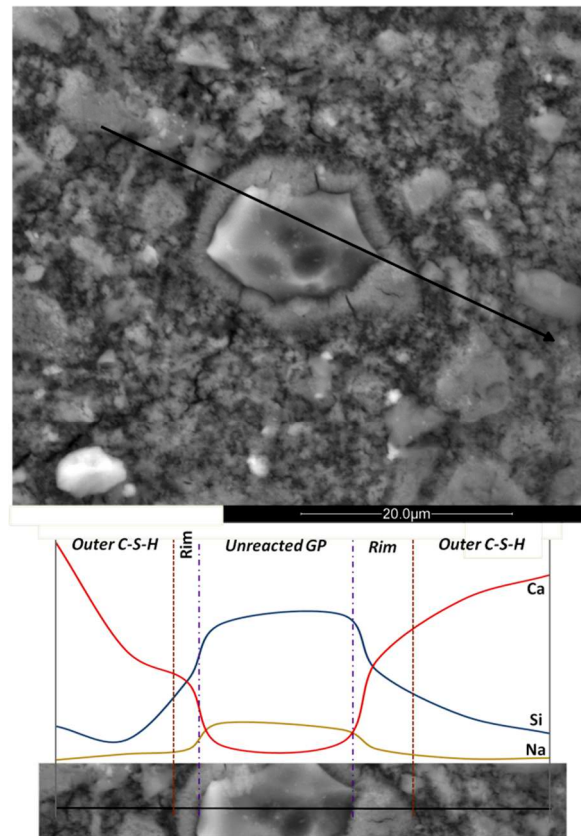


Figure 3.7 : EDS lines showing the distribution of Ca, Si and Na elements around the glass particle.

### 3.5 DISCUSSION

The results of the carried out investigations provide a better understanding of glass powder pozzolanic reaction for various CH to GP ratios. The reaction sequence starts by the dissolution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  which increases the pH of the pore solution. The nucleophilic attack of  $\text{OH}^-$  on glass induces its dissolution, and thus supplies silica and sodium to a system already rich with  $\text{Ca}^{2+}$ . This leads to the precipitation of high Ca/Si C-S-H especially on the periphery of GP particles inducing a decrease of its dissolution rate. When the CH is locally consumed, the released silica ions start to react with Ca-rich C-S-H to form more polymerised C-S-H with lower Ca/Si ratios. In the same time, the high pH of the system increases the deprotonation of the silanol groups of the calcium silicate hydrates [35] leading to the appearance of charges on C-S-H surface. This negative charge is compensated at first by the ionic-covalent bonds of calcium ions and  $\text{SiO}^-$  groups [39], and after the consumption of calcium ions, by the adsorption of alkalis [31]. Consequently, the alkali uptake in Si-rich C-S-H can reach a Na/Si ratio of 0.17-0.19 as it is the case for the 75GP25CH mix.

To this step, the GP acts fundamentally like a pozzolan by consuming CH to form C-S-H with relatively high Na content. However, rims have been observed at the periphery of glass particles with particularly low Ca/Si while this ratio increases by departing further from the glass grains. For the mix 75GP25CH, this observation has been attributed to the total consumption of CH while the GP still dissolves and lowers the Ca/Si ratio ( $\sim 0.36$ ) of the inner C-S-H. Thus, in the

absence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions, this could lead eventually to the apparition of ASR gel around the particles [2]. On the other hand, similar rims are observed in the 50GP50CH mix but with relatively stable Ca/Si ratio (respectively  $\sim 0.67$ ,  $0.65$  and  $0.64$  at 28, 56 and 91 days). This slight variation might be related to the slow-down of Ca and Si chemical transport through the layers of C-S-H and the availability of CH in the system. Therefore, it is more likely that the mechanism of glass reaction is the same for different sizes. However, in the case of glass powder, the high specific surface allows a more homogeneous and slower diffusion through the layers of products, leaving time to silica to react pozzolanically with portlandite.

Even though the optimal substitution rate of GP depends on a several parameters such as particles size distribution (i.e. specific surface), composition, pore solution, alkali in cement, etc., it is preferable to ensure sufficient CH amount as long as GP continues to react, in order to keep an average Ca/Si of C-S-H higher than 0.8 and thus minimize the risk of ASR. Therefore, the weight substitution of cement by glass powder could reach 25%, assuming a typical composition of soda-lime glass (70% of  $\text{SiO}_2$ , 9.5% of  $\text{CaO}$ ) and that 1g of standard cement produces around 0.2 g of portlandite [40]. However, this rough estimation is based solely on model systems consisting of GP and portlandite, without taking into account the availability of calcium in blended OPC-GP systems, sodium sorption in cement C-S-H and the effect of aluminium on the dissolution of silica [4], the difference in the pore solution, etc. Further investigations of the behaviour of GP in the cementitious matrix (with various ratios) are recommended to assess the risk of ASR in the long term.

### 3.6 CONCLUSION

In this work, the mechanisms of the pozzolanic reaction of glass powder and the evolution of the formed products were investigated through GP-CH systems. The following conclusions can be drawn according to the findings of this study:

1. The pozzolanic reaction of GP with CH leads to the formation of relatively crystalline C-(N)-S-H, with variations of the Ca/Si and Na/Si ratios depending on the relative proportions of GP and CH, and the relative proximity of the GP grains.
2. For the studied GP-CH systems, the soda-lime glass degree of dissolution depends, at first, on the surface exposed to high alkaline pore solution and then on the diffusion of Si and Ca through the layers of C-S-H formed on the periphery of glass particles.
3. The composition of C-(N)-S-H changes over hydration time, and can slowly progress to alkali-silica gel if all CH is depleted.
4. The higher specific surface of fine GP allows better contact between the dissolved silica and the calcium in pore solution, allowing the pozzolanic reaction to take place. This is in accordance with previous studies associating the ASR with coarse glass cullet and the pozzolanic reaction with fine GP.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out in the frame of the International Associated Laboratory LIA-EcoMat and funded by IFSTTAR (France) and the University of Sherbrooke (Canada). The authors gratefully acknowledge the financial support of the SAQ Industrial Chair on Valorization of Glass in Materials.

## REFERENCES

- [1] M. Hasanuzzaman, A. Rafferty, M. Sajjia, A.-G. Olabi, Properties of Glass Materials, Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng. (2016). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.03998-9.
- [2] X. Hou, L.J. Struble, R.J. Kirkpatrick, Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1683–1696. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2004.03.026.
- [3] C. Shi, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 987–993. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.015.
- [4] K. Zheng, Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali-silica reaction, Cem. Concr. Compos. 67 (2016). doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008.
- [5] N. Schwarz, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 429–436. doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.001.
- [6] R. Idir, Mechanisms of action of glass powders and glass aggregates on alkali-silica and pozzolanic reactions, PhD thesis of Toulouse University, 2009.
- [7] Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, D. Rodriguez, Studies on concrete containing ground waste glass, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 91–100. doi:10.1016/S0008-8846(99)00213-6.
- [8] C.H. Chen, R. Huang, J.K. Wu, C.C. Yang, Waste E-glass particles used in cementitious mixtures, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 449–456. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.010.
- [9] G. Lee, T.C. Ling, Y.L. Wong, C.S. Poon, Effects of crushed glass cullet sizes, casting methods and pozzolanic materials on ASR of concrete blocks, Constr. Build. Mater. 25 (2011) 2611–2618. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.008.
- [10] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet, Cem. Concr. Compos. 33 (2011) 19–29. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.013.
- [11] A. Shayan, A. Xu, Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A field trial on concrete slabs, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 457–468. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.012.
- [12] L.M. Federico, S.E. Chidiac, Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete - Critical review of treatment methods, Cem. Concr. Compos. 31 (2009) 606–610. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.001.
- [13] ASTM Committee C09.50, ASTM C1567-13 Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar - Bar Method), Annu. B. ASTM Stand. Vol. 04.02. (2013) 1–6. doi:10.1520/C1567-13.
- [14] A. Shayan, A. Xu, Value-added utilisation of waste glass in concrete, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 81–89. doi:10.1016/S0008-8846(03)00251-5.
- [15] F. Frohard, Durability of green concretes: impact of alternative cementitious materials on the corrosion of steel in reinforced concrete, PhD thesis of Paris-Est University, 2014.
- [16] Z.P. Bažant, A. Steffens, Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 419–428. doi:10.1016/S0008-8846(99)00270-7.
- [17] M. Tang, Z. Xu, S. Han, Alkali reactivity of glass aggregate, in: 8th Int. Congr. Chem. Cem. Vol. 6, 1986: pp. 340–343.
- [18] C. Shi, Corrosion of Glasses and Expansion Mechanism of Concrete Containing Waste Glasses as

- Aggregates, *J. Mater. Civ. Eng.* 21 (2009) 529–534. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:10(529).
- [19] H. Maraghechi, S.-M.-H. Shafaatian, G. Fischer, F. Rajabipour, The role of residual cracks on alkali silica reactivity of recycled glass aggregates, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 41–47. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2011.07.004.
- [20] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256. doi:10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [21] K.L. Scrivener, B. Lothenbach, N. De Belie, E. Gruyaert, J. Skibsted, R. Snellings, A. Vollpracht, TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs, *Mater. Struct.* 48 (2015) 835–862. doi:10.1617/s11527-015-0527-4.
- [22] J. Zhang, G.W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1024–1036. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.003.
- [23] N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen, Quantification of phases with partial or no known crystal structures, *Powder Diffr.* 21 (2006) 278–284. doi:10.1154/1.2362855.
- [24] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf, The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C-S-H Phase, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 505–512. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x.
- [25] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Automated coupling of NanoIndentation and Quantitative Energy-Dispersive Spectroscopy (NI-QEDS): A comprehensive method to disclose the micro-chemo-mechanical properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 49–65. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2017.08.016.
- [26] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Unveiling micro-chemo-mechanical properties of C-(A)-S-H and other phases in blended-cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 317–336. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.02.010.
- [27] K. J. Krakowiak, W. Wilson, S. James, S. Musso, F.-J. Ulm, Inference of the phase-to-mechanical property link via coupled X-ray spectrometry and indentation analysis: Application to cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 271–285. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2014.09.001.
- [28] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*. 2nd ed., Acad. Press. 20 (1997) 335. doi:10.1016/S0958-9465(98)00023-7.
- [29] A. Nonat, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1521–1528. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2004.04.035.
- [30] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3320–3329. doi:10.1016/j.jssc.2009.09.024.
- [31] T.T.H. Bach, E. Chabas, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, J. Haas, F. Frizon, A. Nonat, Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> selectivity, *Cem. Concr. Res.* 51 (2013) 14–21. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2013.04.010.
- [32] E. Tajuelo Rodriguez, K. Garbev, D. Merz, L. Black, I.G. Richardson, Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 93 (2017) 45–56. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2016.12.005.
- [33] C. Labbez, I. Pochard, B. Jönsson, A. Nonat, C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 161–168. doi:10.1016/j.cemconres.2010.10.002.
- [34] C. Labbez, A. Nonat, I. Pochard, B. Jönsson, Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 303–307. doi:10.1016/j.jcis.2007.02.048.
- [35] B. Lothenbach, A. Nonat, Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 57–70. doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.019.
- [36] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D.A. Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H), *Cem. Concr. Res.* 85 (2016) 122–136. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2016.03.009.
- [37] R. Snellings, A. Salze, K.L. Scrivener, Use of X-ray diffraction to quantify amorphous

- supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements, *Cem. Concr. Res.* 64 (2014) 89–98. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2014.06.011.
- [38] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 2016. doi:10.7693/wl20150205.
- [39] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, F. Frizon, C. Cau-dit-Coumes, Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3312–3319. doi:10.1016/J.JSSC.2009.09.026.
- [40] K.L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo, Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1541–1547. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2004.04.014.
- [41] D.C. Creagh, J.H. Hubbell, X-ray absorption (or attenuation) coefficients, in: E. Prince (Ed.), *Int. Tables Crystallography, Vol.C Math. Phys. Chem. Tables* (3th Ed., 2004: pp. 230–236.





# 4 ETUDE MULTI TECHNIQUES DE L'EFFET DE LA POUDRE DE VERRE SUR LES MECANISMES D'HYDRATATION ET LA MICROSTRUCTURE DES PATES CIMENTAIRES

---

## 4.1 AVANT-PROPOS

### Auteurs et affiliations

Mehdi Mejdī<sup>a,b</sup>, William Wilson<sup>b</sup>, Mickael Saillio<sup>a</sup>, Thierry Chaussadent<sup>a</sup>, Loic Divet<sup>a</sup>, and Arezki Tagnit-Hamou<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Paris-Est, MAST, CPDM, IFSTTAR F-77447 Marne-La-Vallée, France

<sup>b</sup> Département de Génie Civil, Université de Sherbrooke, Québec, J1K 2R1, Canada

### Référence

En cours de soumission à Cement and Concrete Research (CCR)

### Titre de l'article

A multi-technique investigation of the effect of glass powder on the hydration mechanisms and microstructure of cement pastes

### Contribution à la thèse

Ce troisième article détaille la méthodologie suivie afin d'établir les liens entre les comportements macroscopiques et la microstructure des ciments composés. En effet, une bonne compréhension de la microstructure (phase liante, anhydres, particules partiellement dissoutes, porosité, etc.) est indispensable pour expliquer le comportement mécanique et la durabilité des matériaux. Dans cette optique, les méthodes précédemment développées et la modélisation thermodynamique sont utilisées de manière synergétique afin de fournir une caractérisation complète de la microstructure. Un intérêt particulier est porté à l'évolution de l'assemblage phasique de la matrice en fonction de la chimie du système, aspect décisif de la description globale de l'influence de l'ajout. De manière générale, les résultats présentés dans ce chapitre fournissent des éléments clés vers la maîtrise des particularités des systèmes incorporant la poudre de verre. Concernant l'aspect modélisation, des informations complémentaires à celles données dans l'article sur le choix du modèle sont présentées dans l'annexe A.

## Résumé français

Dans le but de rivaliser avec les ajouts cimentaires (SCMs) conventionnels, la maîtrise des mécanismes réactionnels de la poudre de verre (GP) dans les ciments composés est nécessaire. Dans cette perspective, cet article vise à éclaircir l'influence de la poudre de verre sur les caractéristiques microstructurales de la matrice cimentaire. Notamment, la GP présente une réactivité élevée, ce qui entraîne une accélération de l'hydratation à jeune âge et une amélioration de la structure et des propriétés macroscopique à long terme. De plus, la réaction pouzzolanique de la GP consomme la portlandite en vue de former des C-S-H à bas ratio Ca/Si. Les C-S-H formés incorporent alors la majorité des alcalins mobilisés suite à la dissolution de la GP et raffine la microstructure en baissant la porosité. Ces observations expérimentales ont été validées par la modélisation thermodynamique, même si quelques différences, concernant la quantité d'AFt et de portlandite, ont été notées. Finalement, ce travail apporte de nouvelles informations sur la microstructure des mélanges GP en vue de l'amélioration de la modélisation et de l'optimisation des mélanges.

## Abstract

In order to compete with conventional supplementary cementitious materials (SCMs), the reaction mechanisms of glass powder (GP) in blended cement still require improved understanding. This paper aims to unravel the influence of GP on microstructural features of cementitious matrix. Notably, GP is found to exhibit high reactivity, which results in an enhancement of cement hydration at early age and engineering-scale properties in long term. The pozzolanic reaction of glass powder leads to the consumption of portlandite and the formation of lower Ca/Si C-S-H ( $<1.5$ ). The C-S-H incorporates the majority of alkalis mobilized by the dissolution of GP and refines the microstructure by decreasing the porosity. The experimental observations agreed well with the thermodynamic modelling, with some difference in regards to the amounts of AFt and portlandite. Finally, this work brings new insights on the microstructure of GP blends towards an improvement of the modelling and optimization of the mix design.

## Keywords

Glass powder, SCMs, thermodynamic modelling, PONKCS, SEM-QEDS

## 4.2 INTRODUCTION

Enhancing the sustainability of concrete can be achieved by the use of supplementary cementitious materials (SCMs). Therefore, several by-products have received increased attention such as fly ash, slag and silica fume. However, the limited supply of the conventional SCMs has led to a change to embrace other materials with unexploited potential, among them glass powder (GP). In addition to the economic and environmental benefits, finely ground recycled glass exhibits high pozzolanic reactivity, and thus leads to a more refined pore structure and a densified cementitious matrix in the long-term. In fact, the chemical composition of post-consumption soda-lime glass meets the requirements for its use as a pozzolan if the alkali content is overlooked. Consequently, the risk associated with the alkali silica reaction (ASR) has been the point of discussions in the past and have hindered its wide use as a conventional SCMs. However, over the last decades, several studies have demonstrated that finely ground soda-lime glass (below 300  $\mu\text{m}$ ) exhibits high pozzolanic properties and does not contribute to the ASR [1–9]. Notably, the recent Canadian standard CSA A3000-18 [10] allows the use of ground glass pozzolans as a new supplementary cementitious material.

As with slag, fly ash, or silica fume, cement paste modified with GP results in a complex system where the reactions of cement and SCM occur simultaneously and influence the kinetics of each other (e.g. filler effect), and may also impact the phase composition of the cementitious matrix [11]. However, in contrast to conventional SCMs that have been widely investigated using different characterisation techniques, the knowledge concerning hydration mechanisms of alternative SCMs is still limited. On the one hand, many previous studies [2,5,12–16] confirmed the ability of GP to suppress the ASR risk and to enhance long-term properties of concrete (i.e. mechanical properties and durability). On the other hand, field implementation of the use of alternative SCMs still require an improved understanding of their influence on hydration process and on the final phase assemblage of hydrated composite cement matrices.

The experimental quantification of the phase composition in hydrated composite cement is hampered with the limitations of the currently available techniques of characterisation. For the thermogravimetric analysis (TGA), the strong overlap in the measured weight loss signal allows only a qualitative identification of the hydrous products, with the exception of few well-defined peaks with little overlap (e.g. portlandite, calcium carbonates) [17]. X-ray diffraction (XRD) combined with Rietveld analysis enables the quantification of crystalline phases with an acceptable reliability and accuracy (a relative error of 2–3% on the degree of reaction of clinker) [18–20]. However, Rietveld refinement fails to distinguish between each of the several amorphous and poorly crystalline phases present in hydrated cement, e.g., C-S-H along with the amorphous glasses introduced by the SCMs inclusions. Recently, a more advanced hybrid approach was developed by combining Rietveld and profile summation method, PONKCS [21,22], to successfully separate the contribution of each amorphous phase, provided a prior calibration. Another method commonly used for the quantification of hydrates and anhydrous phases is the image analysis of scanning electron micrographs and/or element mappings

(SEM-IA) [23–25]. Nevertheless, this approach is limited by the resolution of the instrument and thus the quantification of the sub-micron and/or intimately intermixed features remains a challenging task [17,26].

In light of these experimental limitations, mass balance [17,27–29] and thermodynamic modelling [30–33] approaches represent promising alternatives to predict the phase assemblage of the cementitious matrices. The mass balance relies on the redistribution of the dissolved oxides between the hydrates assumed to be relatively stable in the system, while the thermodynamic modelling calculates the equilibrium of the system based on the bulk composition [27]. Studies of binary systems containing fly ash and slag showed a good correlation between the measured (XRD-Rietveld) and the thermodynamically simulated phase assemblages in cement pastes [27,34]. Similarly, Avet et al. [28] reported an overall good agreement between the mass balance, thermodynamic modelling and PONKCS method applied to limestone calcined clay cements, albeit a higher variability was found for the PONKCS method.

The objective of this work is to combine complementary techniques in order to study the effects of GP inclusion on hydration mechanisms and on the microstructure of cement pastes. Firstly, the effects of replacing 10% and 20% of cement by GP is investigated in terms of compressive strength and resistivity of mortars. Secondly, the early age hydration kinetics is investigated using isothermal calorimetry on pastes to unravel the physical and chemical effects of GP on cement hydration. Thirdly, the time-resolved evolution of anhydrous phases and hydrates is investigated in terms of phase assemblage both experimentally (by a combination of XRD/Rietveld/PONKCS, SEM-EDS and mass balance) and with thermodynamic modelling. Fourthly, the microstructure of the systems after one year of hydration is investigated using quantitative chemical analyses to reveal the effects of GP on composition of microstructure phases (mainly C-S-H). Finally, the role of GP over the different stage of hydration of binary cement pastes is summarized in the discussion.

## 4.3 MATERIALS AND METHODS

### 4.3.1 Materials

The main materials used in this study are Canadian General Use Portland cement (OPC, Type GU conforming to ASTM C150 [35]), post-consumption soda-lime glass powder (GP), and crystalline quartz powder (QP). Table 4.1 presents the chemical compositions of the studied materials, along with the physical properties obtained by laser granulometry (Mastersizer 2000 laser granulometer by Malvern), pycnometry, Blaine, and nitrogen adsorption tests. The mineral composition, determined by X-ray diffraction with Rietveld and external standard analyses, is given in Table 4.2. The XRD results indicate that the mineralogical composition of GP is dominated by a glassy phase (98.9 wt.%), whereas traces of quartz and calcite were identified as crystalline phases.

Table 4.1 : Chemical (in wt.%) and physical properties of cement, glass and quartz powders.

	<b>Cement (OPC)</b>	<b>Glass Powder</b>	<b>Quartz Powder (inert filler)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	19.52	71.11	99.60
<b>CaO</b>	60.57	10.04	—
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.41	1.81	0.10
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.63	0.36	0.02
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.31	13.06	—
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.9	0.56	—
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.89	0.02	—
<b>SO<sub>3</sub></b>	4.01	0.14	—
<b>MgO</b>	2.84	1.21	0.10
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.21	0.06	0.01
<b>LOI*</b>	2.74	1.79	0.10
<b>Blaine (m<sup>2</sup>/kg)</b>	395	593	—
<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	1.26	0.70	—
<b>D<sub>50</sub> (μm)</b>	16.3	10.2	10.3
<b>Specific gravity</b>	3.11	2.54	2.65

\* Loss On Ignition

Table 4.2 : Mineral compositions of the studied materials (in wt.%).

	<b>OPC</b>	<b>GP</b>	<b>QP</b>
<b>C<sub>3</sub>S</b>	52.1		
<b>C<sub>2</sub>S</b>	11.5		
<b>C<sub>3</sub>A</b>	4.3		
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	8.6		
<b>Calcite</b>	3.3	0.5	
<b>Quartz</b>	0.3	0.6	99.5
<b>Gypsum</b>	3.4		
<b>Basannite</b>	2.6		
<b>Periclase</b>	0.6		
<b>Amorphous/others</b>	12.8	98.9	0.5

## 4.3.2 Methods

### 4.3.2.1 Sample preparation

In this study, GP modified cement pastes were investigated and the results were contrasted to a control OPC paste for comparison purposes. In the following, the blended systems will be referred to as xGP, where x is the substitution rate of cement in weight percentage.

For the macro-scale investigations, mortar cubes (50x50x50 mm) were prepared with binder/sand/water proportions of 1/2.75/0.485 according to the standard test method ASTM C109. The blended systems were obtained by replacing OPC with GP at the rates of 10 and 20% by mass. The mortar specimens were cured in a lime-saturated solution at 23°C and the compressive strength was measured on three cubes for each age.

Cement pastes were prepared with a fixed water/binder mass ratio of 0.485, with GP as a replacement of cement on a weight to weight basis at the rates of 0, 10, and 20%. The pastes were cast into sealed plastic vials for X-ray Diffraction analysis (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses. Before testing, the samples were crushed ( $d_{50}$  of  $\sim 40\ \mu\text{m}$ ) and the hydration was stopped by immersing the specimens in isopropanol for 15 min. The isopropanol was then removed by filtration, and the samples were flushed with diethyl ether before vacuum drying for 1h.

#### *4.3.2.2 Isothermal calorimetry*

The evolution of hydration heat was measured using a Tam AIR isothermal calorimeter (TA Instruments, USA). About 4.5 g of the paste with a water to binder mass ratio of 0.485 was prepared in sealed vials and loaded into the calorimeter to determine the heat evolution for the first 7 days of hydration. Three levels of cement replacement by GP were used for the isothermal calorimetry investigations: 10, 20 and 30% by weight.

#### *4.3.2.3 X-ray diffraction analyses*

X-ray diffraction patterns were collected over a range of  $5^\circ$  to  $70^\circ$  using  $\text{CuK}\alpha$  radiation with a PANalytical X'pert Pro MRD diffractometer equipped with a PIXcel 1D detector. Measurements were performed on the flat surface of back-loaded samples in a Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) geometry. The quantitative analysis was carried out with Xpert HighScore Plus 4.7a from PANalytical. The Rietveld-PONKCS analysis was performed according to the method described in [36]. Corundum Alfa Aesar  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , with crystallinity calibrated to 98.2%, was used as an external standard.

#### *4.3.2.4 Thermogravimetric analyses*

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on  $\sim 50\ \text{mg}$  of the hydration-stopped powders using a SDT Q600 by TA Instrument. The weight loss was monitored over a temperature range of  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .  $\text{N}_2$  was used as a purging gas with a flow of  $50\ \text{mL}/\text{min}$ . TGA investigations allowed the determination of the bound water and the mass loss corresponding to the portlandite decomposition. The bound water was used to rescale other results and to calculate the Mass Absorption Coefficient (MAC) of the samples after hydration stoppage.

#### *4.3.2.5 Mercury intrusion porosimetry (MIP)*

MIP tests were performed with A Micromeritics Autopore IV 9500 mercury porosimeter. The size distribution of pores up to  $3 \times 10^{-9}\ \text{m}$  was evaluated on 300-days hydrated samples, assuming a contact angle between mercury and cement paste of  $141.3^\circ$  and a surface tension of  $0.485\ \text{N}/\text{m}$ . In order to preserve the microstructure, hydration was stopped by isopropanol exchange, which was then removed by vacuum drying. Finally, the results are discussed in term

of interconnected cumulative porosity, which can be deduced from the intruded volume of mercury.

#### 4.3.2.6 SEM-EDS analyses

Slices of about 3 mm thickness were cut in the cement paste samples hydrated for 300 days using an isopropanol lubricated saw. The slices were stored in isopropanol for several weeks to remove the free water, and thus stop the hydration. Afterwards, the samples were vacuum dried and impregnated in a fast-setting epoxy. After epoxy setting, the samples were levelled using a 600 grit SiC paper and then polished using a perforated cloth with 3  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$  suspensions of diamond particles. Finally, the specimens were coated with about 15 nm of carbon and examined using a Hitachi S-3400 N SEM equipped with an Oxford Inca Energy 250 Energy-Dispersive Spectrometer (EDS). The accelerating voltage and the magnification were respectively set to 15 kV and 400x, allowing the analysis of a surface of 300  $\mu\text{m}$   $\times$  240  $\mu\text{m}$ .

EDS spot analyses were performed on approximately 700 micro-volumes using a 20 seconds dwell time, in order to reach more than 100 000 counts per spectrum. The quantitative analysis of the EDS spectra was achieved using the NIST software DTSA-II. A series of standard from SPI supplies and pure clinker phases were selected to calibrate the quantification process: pure  $\text{C}_2\text{S}$  for *Ca* and *Si*, pure  $\text{C}_3\text{A}$  for *Al*, olivine for *Mg* and *Fe*, anhydrite for *S*, orthoclase for *K*, tugtupite for *Na* and *Cl*, and sphene for *Ti*. Finally, as previously described in [37–39], the EDS data points were statistically clustered based on 5 chemical variables: 4 key atomic chemical ratios ( $\text{Si}/\text{Ca}$ ,  $[\text{Fe}+\text{Al}]/\text{Ca}$ ,  $\text{S}/\text{Ca}$  and  $\text{Mg}/\text{Ca}$ , in atomic %) and the Sum of OXides (SOX, in weight %).

#### 4.3.2.7 Thermodynamic modelling

Thermodynamic modelling was performed using the Gibbs Free Energy Minimisation Software, GEMS [40–43], which calculates the phase assemblage at the equilibrium based on the initial bulk composition of the systems. The default PSI-Nagra thermodynamic database [44] for aqueous species and solids was expanded with additional data relevant to cement-based material, Cemdata18 [30,32,45]. The C-S-H was simulated as an ideal solid solution between Jennite, Tobermorite,  $[(\text{KOH})_{2.5}\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}]_{0.2}$  and  $[(\text{NaOH})_{2.5}\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}]_{0.2}$  according to the CSHQ model proposed by Kulik [46]. The solid solution model allows the modelling of a wide range of  $\text{Ca}/\text{Si}$  and alkali uptake in C-S-H, as encountered in hydrated blended cement pastes. However, it still lacks the ability to predict the incorporation of minor elements in the C-S-H [32]. Therefore, the amount of aluminium included in C-S-H was adjusted manually to match the results obtained by SEM-EDS analyses.

## 4.4 RESULTS

### 4.4.1 Engineering-scale properties of GP mortars

The results of compressive strength testing, presented in Figure 4.1(a), show that mortars with 10 and 20% GP replacements reach strengths equivalent to the reference mix at the age of 56 days and above. The early age strengths (1 and 2 days of hydration) are also similar to the control, which suggests that the reaction rate of cement in GP blends is greater than that in the OPC system. For the ages of 7 and 28 days, the difference in the mechanical properties between the reference and the mortars incorporating GP is most likely related to the dilution effect (replacement of the cement by GP). However, from 28 days and onwards, the strength increase in binary mixes seems to be more pronounced, which might be attributed to the pozzolanic reactivity of the glass powder. On the other hand, Figure 4.1(b) shows the much higher development of the bulk electrical resistivity in the GP blended mortars (e.g., at 182 days, 5.5, 27, and 37 kΩ.cm for 0, 10, and 20% GP replacements, respectively). Considering that the bulk resistivity changes relate directly to the microstructure evolution, it is likely that the pozzolanic reaction of GP lead to a more refined pore structure and a densified matrix. These results are in agreement with previous studies, showing that the pozzolanic reaction takes place slowly at later curing ages [4,47].

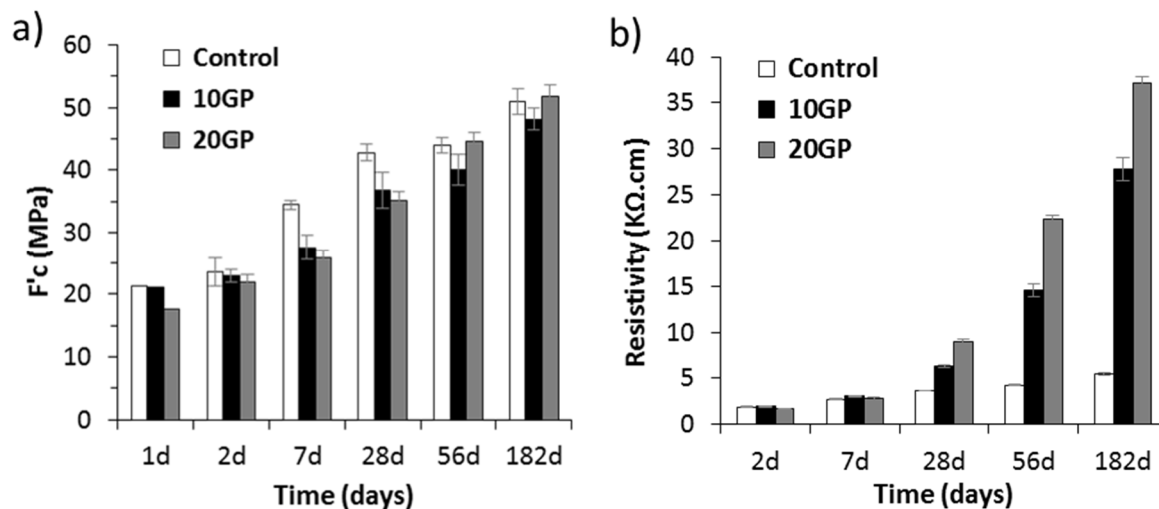


Figure 4.1 : a) Compressive strength,  $f'_c$  and b) Electrical bulk resistivity of OPC, 10GP and 20GP mortars.

### 4.4.2 Early-age hydration kinetics

Isothermal calorimetry results in Figure 4.2 show that the heat of hydration per gram of cement is enhanced in the presence of glass powder, resulting in broader and higher heat flow peaks. Notably, the effect of GP on cement hydration increases with the increase of the replacement level. After 7 days of hydration, the cumulative heat per gram of binder decreased from 300 to 243 J for the mix with a replacement of 30% due to the clinker dilution effect. However, the cumulative heat per gram of cement increased from 300 to 347 J for the same mixes. This



highlights that the replacement of OPC by GP stimulates the reaction of OPC. Further investigations were performed to determine if the enhancement of cement hydration was due to physical or chemical effects of GP in the blended mixes.

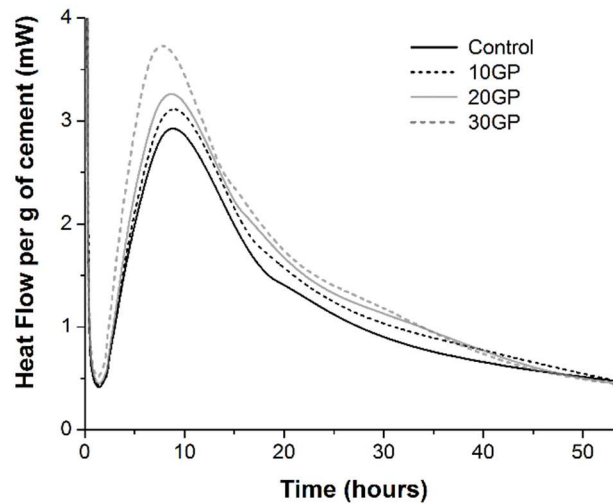


Figure 4.2 : Heat evolution of OPC pastes blended with 10, 20, 30 wt.% glass powder compared to a control paste (100% OPC). The heat flows were rescaled to the initial cement content.

#### 4.4.2.1 Physical effect

It is known that the physical presence of SCMs affects the hydration rate of OPC, due to the filler effect. In addition to the increase of the effective water-to-cement ratio due to cement replacement, SCMs provide additional nucleation sites for the hydrates to precipitate (particularly with fine powders) [11,48]. Therefore, to isolate the physical effect, GP was replaced with quartz with similar particle size distribution (see Figure 4.3). The quartz powder was chosen as an inert addition since its crystallinity was assessed to 99.5%.

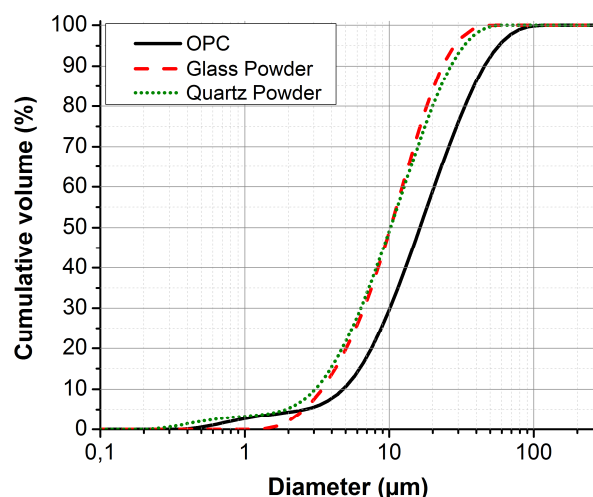


Figure 4.3 : Particle size distribution of OPC, glass and quartz powders determined by laser diffraction analysis.

Globally, the results of isothermal calorimetry showed an extended acceleration period and a higher heat peak maximum with the replacement of the cement by fine glass or fine quartz

powders. For a 10% replacement, the heat evolution curves show no significant difference between GP and QP mixes (see Figure 4.4). This means that the acceleration of the cement hydration for a GP replacement below 10% is mainly dominated by the filler effect. However, with higher replacement level (20–30%), the heat emitted per gram of cement is clearly higher in GP mixes than in QP mixes. These results indicate that GP affects cement hydration both physically and chemically.

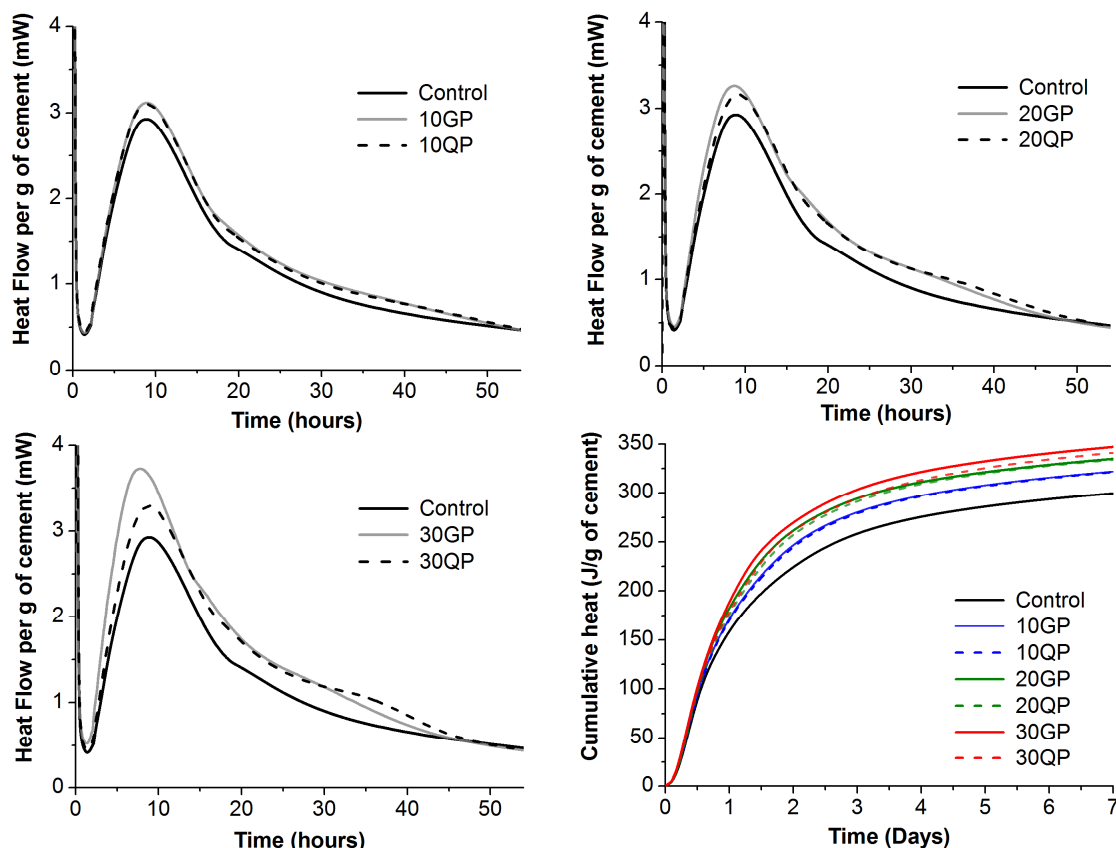


Figure 4.4 : Normalised heat of hydration of glass and quartz powder blended cement compared to the control paste (100% OPC). The quartz was used as an inert addition to isolate the contribution of the filler effect.

#### 4.4.2.2 Chemical effect

In order to understand how GP affects the early hydration of blended cement pastes, the pore solution of OPC and 20GP pastes was characterized by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The evolution of elemental concentrations in the extracted solutions within the first hours is illustrated in Figure 4.5. The results show that the presence of GP leads to a significant increase in the sodium concentration (from around 300 to 980 mmol/l with 20% replacement after 3 hours of hydration). Moreover, the concentration of silica was found to be higher in the 20GP mix, which suggests that the glass powder dissolves in the first minutes and participates in the hydration of the cement. Furthermore, several studies have associated the early acceleration of hydration to the presence of alkalis [49–52]. Thereby, the increase of sodium concentration, resulting from the glass dissolution, might explain the difference between the heats emitted by the GP and QP blended pastes. On the other hand, the

concentration of aluminium was lower for the 20GP mix, in which case the glass powder might also have affected the reaction of the aluminous phases. In the following, the influence of GP on the dissolution of the individual clinker phases will be further investigated.

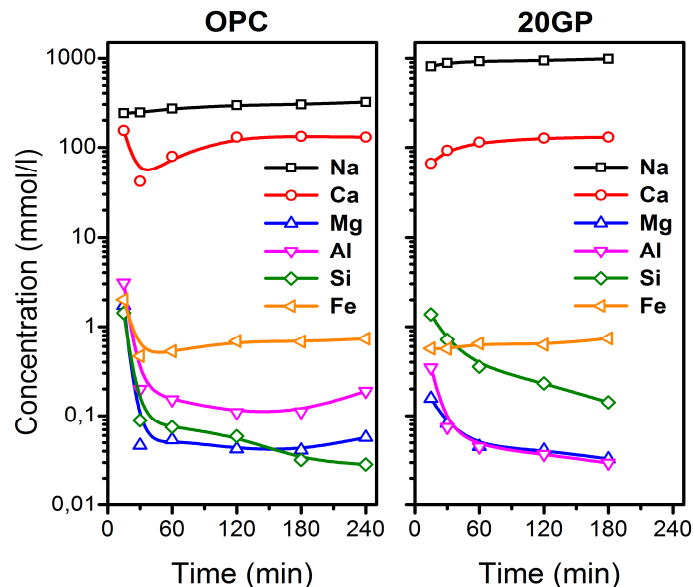


Figure 4.5 : Chemical composition of the pore solution during the first 4 hours of hydration.

### 4.4.3 Evolution of phases in hydrating GP-modified pastes

#### 4.4.3.1 Reaction of the anhydrous phases

The degree of reaction (DoH) of the clinker phases was monitored by XRD/Rietveld analysis at 1, 3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, and 300 days of hydration. The determination of the clinker phases in blended cement was more challenging than for plain OPC due to the decrease of the clinker content and the increase of the signal noise. Therefore, to take into account the contribution of the GP to the background, its diffuse scattering signal was simulated as a single phase using a set of pseudo-Voigt peaks (PONKCS method [21]). On the other hand, the broad hump of C-S-H was modelled using an 'hkl file' based on the Tobermorite 14 Å crystal structure [53] and refined on hydrated OPC hydrated for 300 days. As further detailed in a companion study, the error on the measurement of clinker phases was estimated to  $\pm 1$  wt.% in OPC pastes and  $\pm 1.5$  wt.% in modified pastes, while the error on the measurement of GP was assessed to  $\pm 1.6$  wt.%. Table 4.3 shows the evolution of phase contents normalised per g of cement (by excluding the bound water determined by TGA).

Overall, the results show a slight increase of the hydration rate of clinker phases in presence of GP, especially on the first days of hydration. This is in agreement with the results of calorimetry showing an acceleration of the hydration due to a chemo-physical effect of glass powder. Furthermore, ferrite seems to be the most affected phase, with a higher reaction rate in the mixes containing GP. However, due to the low amounts of this phase, it was difficult to highlight the effect of glass powder considering the error of the technique and the uncertainties related to the sample preparation. On the other hand, the PONKCS results showed that more than

40% of anhydrous GP can still be found in both mixes after almost 1 year of hydration. The evolution of the glass powder degree of reaction (Figure 4.6) shows that the GP reacts faster in the 10GP mix than 20GP during the first 14 days, after that the reaction rate becomes comparable in both mixtures. Similar trends have been observed in GP-lime mixtures, where higher hydration rates have been observed in mixes with low amounts of GP [36].

Table 4.3 : Evolution of anhydrous clinker phases, CH and ettringite per g of cement. The unreacted GP content was reported to the solid content in wt.%.

	Time (days)	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Portlandite	Ettringite	GP* wt.%	%OPC DoH
		g per g of cement							
<b>Anhydrous OPC</b>	0	52.1	11.5	4.3	8.6	—	—	—	—
<b>OPC</b>	1	12.5	7.8	1.1	3.3	10.8	11.3	—	67.7%
	3	6.4	7.4	0.8	2.8	14.3	10.1	—	77.2%
	7	4.7	6.7	0.8	2.6	15.4	6.7	—	80.5%
	28	3.5	6.0	0.4	2.1	16.0	6.2	—	84.3%
	56	2.4	4.9	0.5	2.2	17.4	6.8	—	87.0%
	91	1.9	4.0	0.5	1.8	16.9	5.7	—	89.3%
	182	2.2	4.1	0.5	2.1	17.2	7.9	—	88.3%
	300	1.2	3.7	0.5	2.0	17.2	8.2	—	90.5%
<b>10GP</b>	1	13.8	6.8	1.0	2.5	10.3	6.4	9.3	68.5%
	3	7.0	7.0	0.7	2.1	14.9	6.9	8.0	78.2%
	7	4.7	6.9	0.4	1.9	15.4	6.3	6.6	81.9%
	28	2.8	5.0	0.3	1.2	14.1	4.6	6.4	87.8%
	56	2.0	4.6	0.3	1.2	15.2	4.7	5.8	89.3%
	91	2.0	4.1	0.2	1.0	14.0	3.9	4.6	90.4%
	182	1.3	3.6	0.4	1.3	13.8	5.2	4.6	91.5%
	300	1.1	3.5	0.5	1.2	13.2	7.4	4.4	91.8%
<b>20GP</b>	1	11.8	7.5	1.0	3.3	9.7	6.4	19.0	69.3%
	3	5.5	6.7	0.4	2.6	14.4	7.1	16.7	80.2%
	7	3.8	6.6	0.5	1.9	15.7	6.6	15.8	83.3%
	28	2.1	5.9	0.4	1.5	14.6	6.5	15.3	87.1%
	56	1.8	4.8	0.3	1.2	14.9	5.4	13.4	89.4%
	91	1.7	3.7	0.3	1.2	13.6	4.1	11.6	91.0%
	182	1.1	3.9	0.3	1.2	13.5	6.6	10.8	91.6%
	300	1.4	3.4	0.3	1.1	13.4	7.8	9.5	91.9%

\* Reported to dry solid content = cement + GP

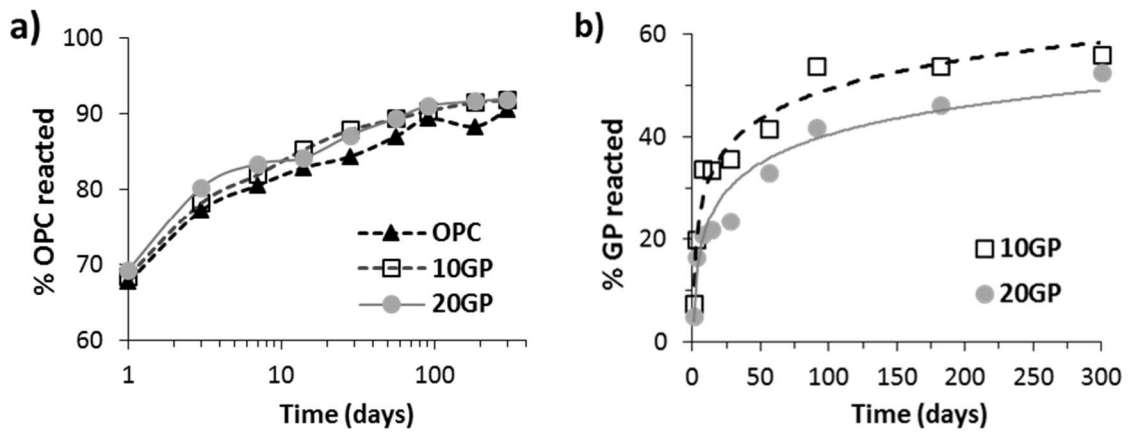


Figure 4.6 : Degree of the reaction of a) OPC and b) GP as a function of time determined by Rietveld-PONKCS.

#### 4.4.3.2 Evolution of the hydration products

##### 4.4.3.2.1 Portlandite consumption

When OPC enters in contact with water, the hydration of  $C_2S$  and  $C_3S$  provides calcium and silica to the solution. This results in the formation of calcium silicate hydrates (C-S-H) in addition to portlandite, which precipitates from the solution supersaturated in calcium. Moreover, in presence of SCMs, such as glass powder, the portlandite is consumed to form more hydrates. TGA analysis was carried out to determine the evolution of the calcium hydroxide (CH) content in the studied mixes (see Figure 4.7). It should be noted that the CH content was also measured by XRD-Rietveld refinement (see Table 4.3) and the results were consistent between both methods ( $\pm 0.8$  wt.%). Overall, the results show that the amount of CH normalised per cement are lower in the binary mixes than the reference, thereby the presence of GP leads to the consumption of CH. Nevertheless, there is hardly any difference between the remaining CH (per g of OPC) in the mixes with 10 and 20% replacement, as shown in Figure 4.8(a). This suggests that the reaction products are different in the two systems since the total reacted GP in the 20GP paste is greater than in 10GP (further details are provided in section 4.4.6.2)

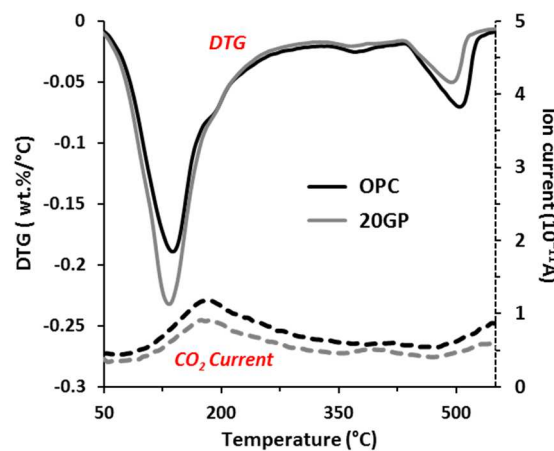


Figure 4.7 : DTG curve (solid line) and  $CO_2$  current (dashed line) measured by mass spectrometry during thermogravimetric analysis of 300 days hydrated OPC (black line) and 20GP (grey line).

On the other hand, the amount of portlandite consumed per g of GP was calculated based on the difference in the portlandite content of OPC and GP blended pastes. The results, presented in Figure 4.8(b), show that the pozzolanic reaction starts respectively around 7 and 14 days for the mixes with 10 and 20% GP. However, it is expected that the CH content in these mixes might be initially higher due to the filler effect. These results confirm the calorimetry results presented in section 4.4.2, stipulating that the reaction of GP takes place at early age, since the CH consumption by the pozzolanic reaction might be dominated by the enhancement of cement hydration.

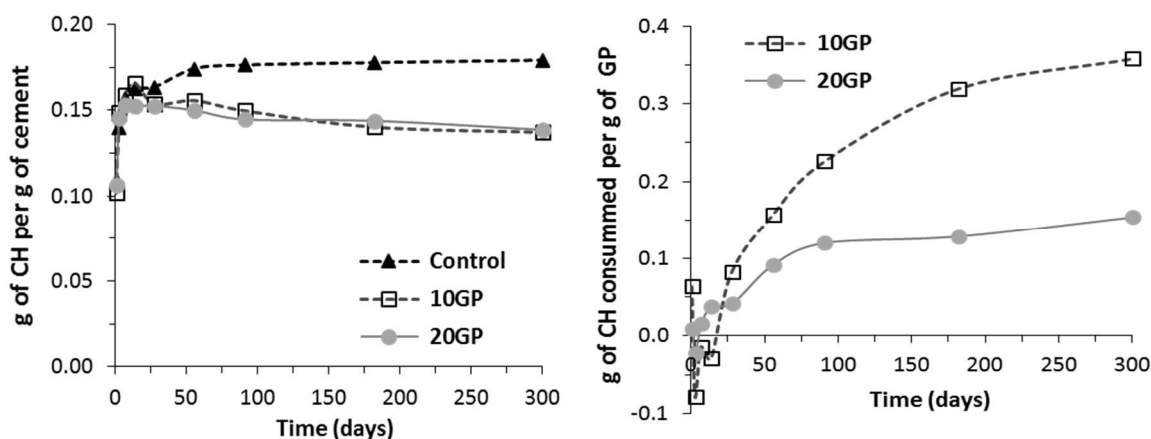


Figure 4.8 : a) Evolution of the amount of calcium hydroxide (CH) per g of cement and b) Evolution of CH consumed by pozzolanic reaction in GP blends (g per g)

#### 4.4.3.2.2 Ettringite and AFm phases

In addition to the formation of amorphous C-S-H and portlandite, sulphate-bearing hydrates represent a significant proportion of hydrated cement pastes. The ettringite (AFt phase) is the result of the reaction between aluminates and calcium sulphates (e.g. gypsum inter-ground with the clinker), which prevents quick setting of the cement paste at the beginning of the hydration process [54]. On the other hand, AFt phase might convert to monosulfoaluminates (AFm-SO<sub>4</sub> phase) upon the depletion of free sulphates and/or the continuing supply of aluminium to the system. Furthermore, in presence of calcite, the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the interlayer of monosulfates are substituted by CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, which leads to the formation of calcium carboaluminates hydrates [31,34,55,56].

The occurrence of the AFt, AFm-SO<sub>4</sub> phases and carboaluminates in GP-modified pastes was investigated using XRD. As shown in Figure 4.9, low diffraction angles provide significant information concerning the AFm and AFt phases. The diffractograms revealed the presence of ettringite and monocarboaluminates in all systems, but no monosulfoaluminate was detected although it should be noted that AFm-SO<sub>4</sub> phases have a very low crystallinity and their reflections in the XRD pattern may be difficult to detect. Overall, no clear distinction between the OPC and 20GP systems have been noted even after 300 days of hydration, except for low amount of ettringite at early age in the 20GP mix. This might be related to the presence of alkali, which enhances the solubility of ettringite components, most notably of sulphate [57].

Thereby, sulphates return to the solution and can be adsorbed progressively by C-S-H. Furthermore, the peak of monocarbonates at 7.6 Å is identified after seven days of hydration and its intensity increases over time. These results are in agreement with the CO<sub>2</sub> current (see Figure 4.7) measured by mass spectrometry during the TGA, highlighting the presence of monocarbonates in both OPC and 20GP at 300 days. The occurrence of this phase and the increase of its amounts over time is more likely related to the initial presence of limestone filler in the cement [31,34,58].

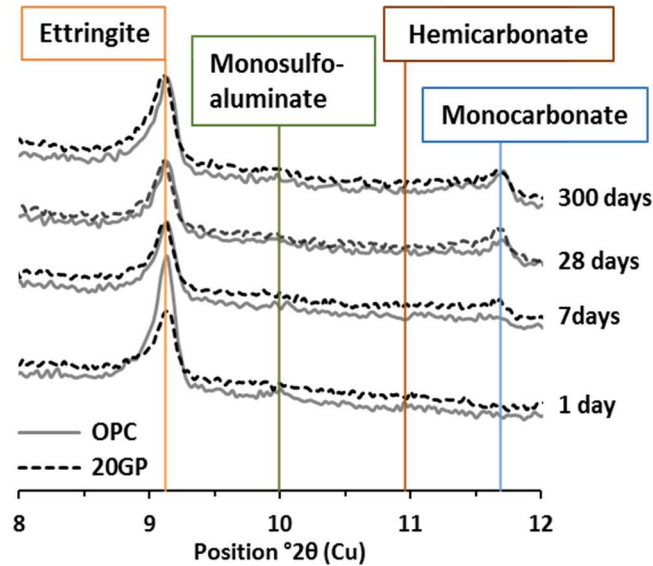


Figure 4.9 : Diffraction patterns of hydrated Portland cement (OPC, full grey line) and modified cement with 20 wt.% glass powder (20GP, dotted line) at 1, 7, 28 and 300 days of hydration. The diffractograms are compared in an angular window of 8–12° 2θ (CuKα), which allows the identification of AFm and AFt phases.

#### 4.4.4 Phase assemblage by thermodynamic modelling

The phase distribution in the cementitious matrix was simulated using GEMS at 20°C under oxidising conditions (air). The Parrot and Killoh equations [59] were adapted to fit mathematically the experimentally measured degrees of hydration of the clinker phases (see section 4.4.3.1) [31,45]. Similarly, the amount of reacted GP was described using a function fitted to the experimental data obtained using Rietveld-PONKCS refinement (see Figure 4.6(b)). As mentioned above, the glass is assumed to dissolve uniformly and the minor elements adsorption in C-S-H was modified accordingly to the results of SEM-EDS analysis, which are described in section 4.4.6.3. Thereby, the elements provided by GP to the pore solution were congruent to its initial composition and its degree of reaction, while the Al/Si ratio of the C-S-H was kept constant over time. After the implementation of these assumptions to the model, the amount of reacted phases (e.g. clinker phases and GP) was introduced as inputs to the system and the hydrate assemblage was calculated assuming thermodynamic equilibrium at each step of time. Figure 4.10 shows the phase assemblage modelled using GEMS for OPC and 20GP systems. The amounts of phases were converted into percentages of the initial volume, using the molar volume of each phase [32].



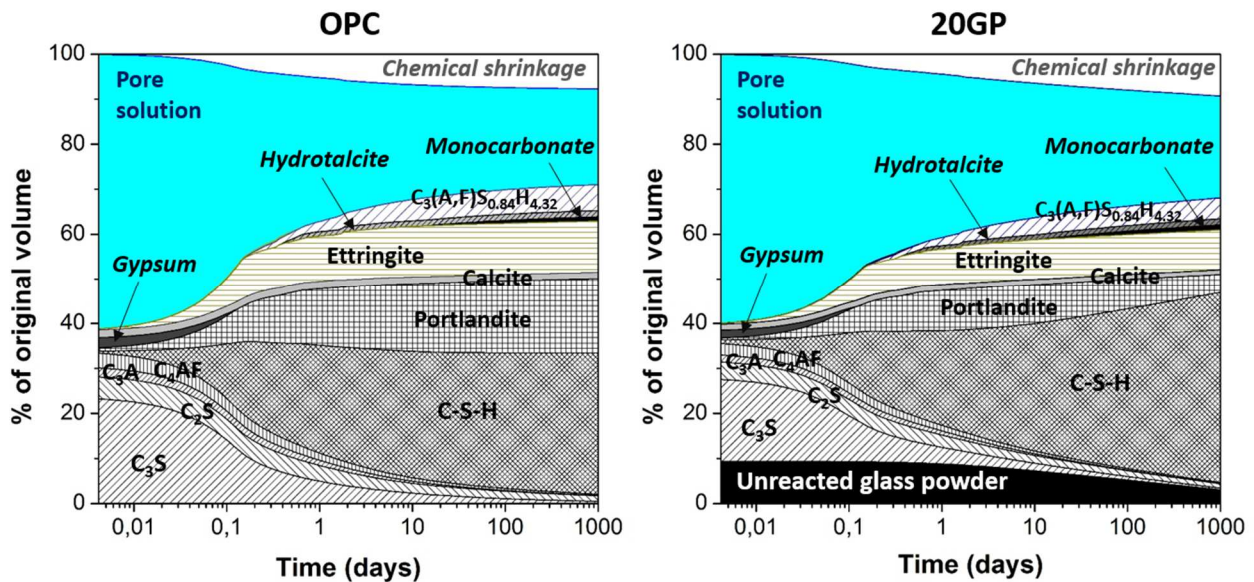


Figure 4.10 : Evolution of the phase assemblage, total porosity and chemical shrinkage as function of time as predicted by the thermodynamic modelling, for OPC (left) and 20GP (right) pastes.

Following the dissolution of clinker, the modelling indicates the formation of C-S-H, ettringite and portlandite, as the main hydrates in OPC and 20GP systems. Small amount of hydrotalcite-like phase and siliceous hydrogarnet phases are also predicted to form. Even though hydrotalcite typically occurs as a secondary reaction product in hydrated Portland cement, its ill-crystallised structure makes it difficult to observe by conventional XRD [32]. Therefore, the simulated amount of hydrotalcite-like phase might be more reliable. On the other hand, a small amount of monocarbonates is modelled to form at later age, which concurs with the experimental observations. Overall, the inclusion of GP induced the consumption of portlandite at later age to form higher amounts C-S-H, while the type of other hydrates remains the same with relatively lower contents in the 20GP system due to the dilution effect. The composition of the C-S-H, however, is observed to change due to the incorporation of GP. As shown in Figure 4.11, the CSHQ model showed a decrease of Ca/Si over time in the 20GP system, while the Na/Si ratio increased significantly. This trend was expected since the GP dissolution is slower than that of OPC and thus provides additional silica and sodium to the system slowly over time. The silica reacts with the portlandite to form more C-S-H, while the sodium is partially incorporated in the C-S-H.



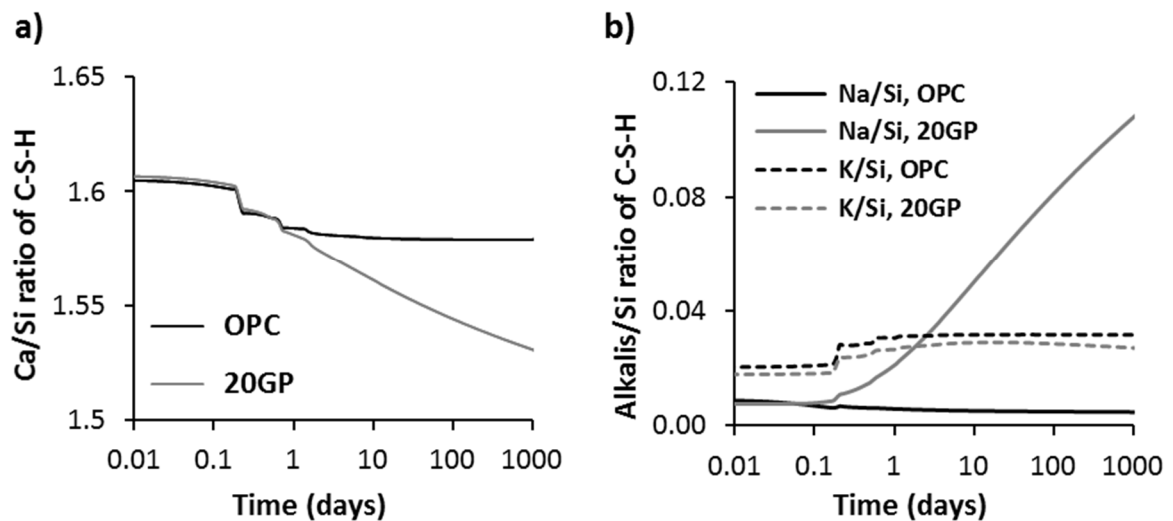


Figure 4.11 : Ratios of a) Ca/Si and b) Alkali/Si of C-S-H: Na/Si (solid lines) and K/Si (dashed lines), obtained by thermodynamic simulations for OPC and 20GP systems.

#### 4.4.5 Experimental vs. thermodynamic modelling

The weight percentage of the main phases (i.e. C-S-H/amorphous, ettringite, Portlandite) determined experimentally using Rietveld and external standard analyses is compared to the thermodynamic modelling results in Figure 4.12. Slight differences can be observed in the content of portlandite and ettringite between the experimental and simulation results, particularly in the OPC system. The reason behind the overestimation of the model for CH and AFt contents is most likely related the modelled C-S-H with  $\text{Ca/Si}=1.58$  (compared to an experimentally measured value of 1.98 after 300 days of hydration). Indeed, even though the absolute amount of silica in 'amorphous content' is expected to be the same for both methods, the Ca/Si ratio of C-S-H dictates the amounts of CH, AFt and C-S-H phases in thermodynamic modelling [27,34]. Furthermore, the Ca/Si is also influenced by the adsorption of  $\text{SO}_4^{2-}$  in C-S-H, which in turn will affect the amount of ettringite formed [60–62]. On the other hand, for the 20GP system, the gap between the measured and modelled Ca/Si is relatively smaller (1.70 and 1.54, respectively) and a better agreement is found between the two methods. Nevertheless, the model assumes that all the calcium required for the pozzolanic reaction of GP is provided by portlandite, whereas the Ca/Si of C-S-H stays relatively stable. Therefore, the depletion of CH might be predicted although in reality clusters of CH are still present in the system. This is one of the limitations of the thermodynamic modelling, which considers the system as a whole, and does not considers local heterogeneity of the cement paste. In the case of GP systems, additional heterogeneity exists due to regions of low Ca/Si near the GP particles [36].

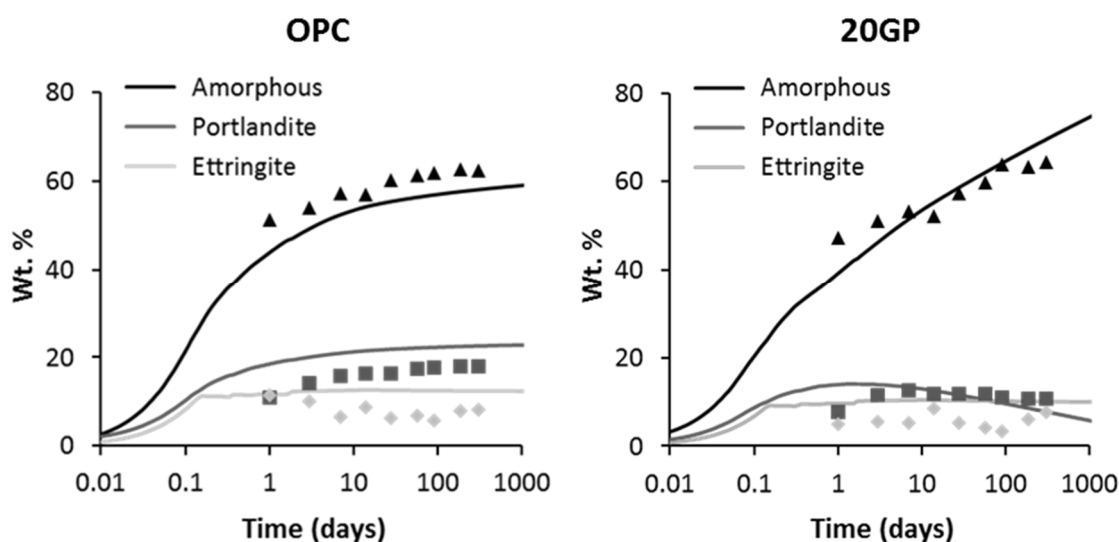


Figure 4.12 : Amounts of the main phases obtained experimentally by XRD/Rietveld analysis (scatter points) and calculated by thermodynamic modelling (solid lines). The amorphous phase determined by external standard (XRD) is compared to the sum of C-S-H, AFm phases, hydrotalcite-like phase and hydrogarnet.

#### 4.4.6 Microstructure of GP pastes at 300 days of hydration

The calcium-silicate-hydrate (C-S-H, the main hydration product of Portland cement based binders) is a very complex gel-like phase with a very variable composition that can bind different amounts of guest ions and water molecules (structural water, in between the interlayers, and gel water) [32,63,64]. By incorporating reactive SCMs, the chemistry of C-S-H, notably its Ca/Si ratio, is also heavily affected depending on the chemical composition of the pore solution and the amount of SCMs locally available during its formation. Furthermore, the C-S-H, particularly low Ca/Si C-S-H [61,65,66], has a high adsorption capacity of different elements such as sulphur, aluminium, magnesium, potassium, sodium, etc.. In the following, the microstructure and the composition of the C-S-H in GP-modified systems is investigated and then compared to a neat OPC system.

##### 4.4.6.1 Bound water and porosity

The amount of non-evaporable water was calculated from the loss at 1000°C (TGA) by excluding the mass loss associated with the LOI of cement and GP [67]. The evolution of the non-evaporable water of OPC, 10GP and 20GP as a function of time is graphically shown in Figure 4.13. The bound water is commonly used as qualitative way to assess the degree of reaction of OPC [48,68–70]. However, in blended systems the interpretation of the results is more complicated since SCMs can react to form more hydrates with varying water/solid ratios (e.g. C-S-H) [71]. Therefore, in this study, the bound water was normalised to cement content and compared to the OPC reference. The results indicate an enhancement of the hydration in GP-blended pastes, particularly at early age. This is in agreement with the results of calorimetry. Furthermore, the amount of bound water (H) in the 20% GP mix is higher than the 10% GP although the amount of overall amount of CH consumed is the same in both systems (see Figure 4.8(a)). On the other hand, the results of the mercury intrusion porosimetry show a

refinement of the microstructure for the specimens containing GP. As shown on Figure 4.8(b), the pore size distribution decreased significantly with the increase of GP content. This trends indicate that different GP replacement levels might affect the amount and/or type (higher affinity to bind water) of formed hydrates [71].

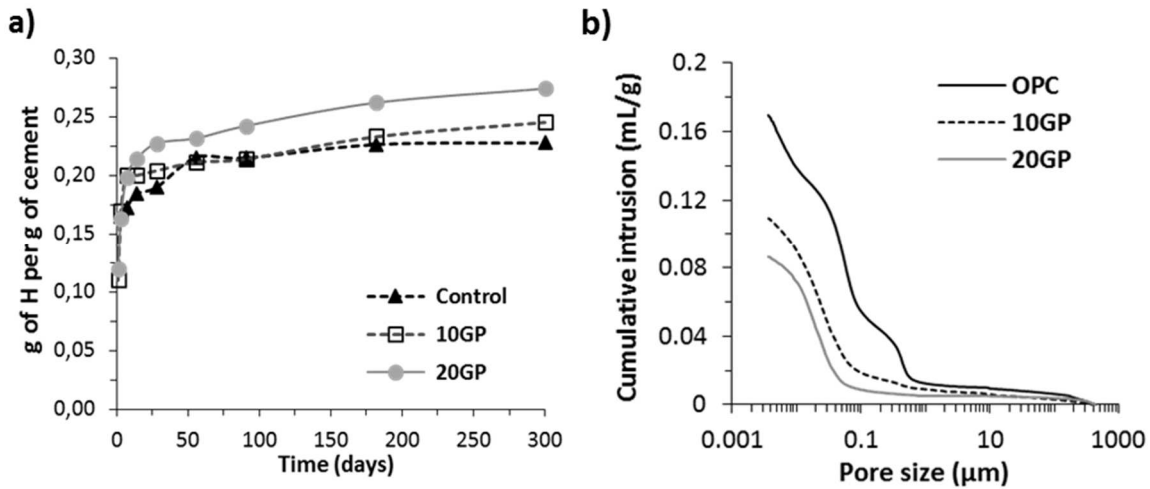


Figure 4.13 : (a) Evolution of non-evaporable (bound) water content per g of cement as a function of time. (b) Cumulative mercury intrusion vs. pore size.

#### 4.4.6.2 Chemical characterisation of the cementitious matrix by QEDS

The chemical composition of each phase composing the matrix of OPC and GP blended pastes was investigated quantitatively using Energy Dispersive Spectroscopy (QEDS) point analyses. The measurements were performed on approximately 700 micro-volumes over numerous areas of the sample and statistical deconvolution was carried out on the collected data points to identify the most distinguishable phases such as anhydrous clinker particles, AFt, C-S-H, etc. Figure 4.14 displays the clustered data points for the systems OPC, 10GP and 20GP plotted in different chemical representations. Figure 4.14 also shows with crosses the theoretical compositions of the main phases encountered in cement-based materials (e.g. clinker phases, CH  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , CC  $[\text{CaCO}_3]$ , AFt  $[\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}]$ , AFm<sub>SO4</sub>  $[\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , AFm<sub>CO3</sub>  $[\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$  [38,72]) and the average composition of anhydrous glass powder measured by X-ray fluorescence. For benchmarking purposes, the C-(A)-S-H phases were only included as  $\text{C}_{1.7}\text{SH}_x$  in two saturated states ( $x=4$  and  $x=2.1$ ) [38] and as  $\text{C}_{1.67}\text{A}_{0.27}\text{SH}_x$  [29], despite the wide range of possible composition of C-(A)-S-H. Furthermore, elemental atomic ratios were used in the graphical representations to discriminate the intermixed phases in the sample and avoid variations in composition due to variations in the analytical totals (i.e. errors on the oxygen quantification) [17,26,27]. On the other hand, the Sum of OXides (SOX, in wt.%) was employed to distinguish anhydrous materials ( $\text{SOX} \approx 1$ ) from hydrated phases ( $\text{SOX} < 0.8$ ) for which the investigated micro-volume includes a portion not measured by EDS, such as  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{CO}_2$  [36]. Combining this information, statistically predominant phases were identified for each cluster. Thus, each marker in Figure 4.14 refers to a single phase or mixtures of intimately intermixed phases, as detailed in the figure caption.

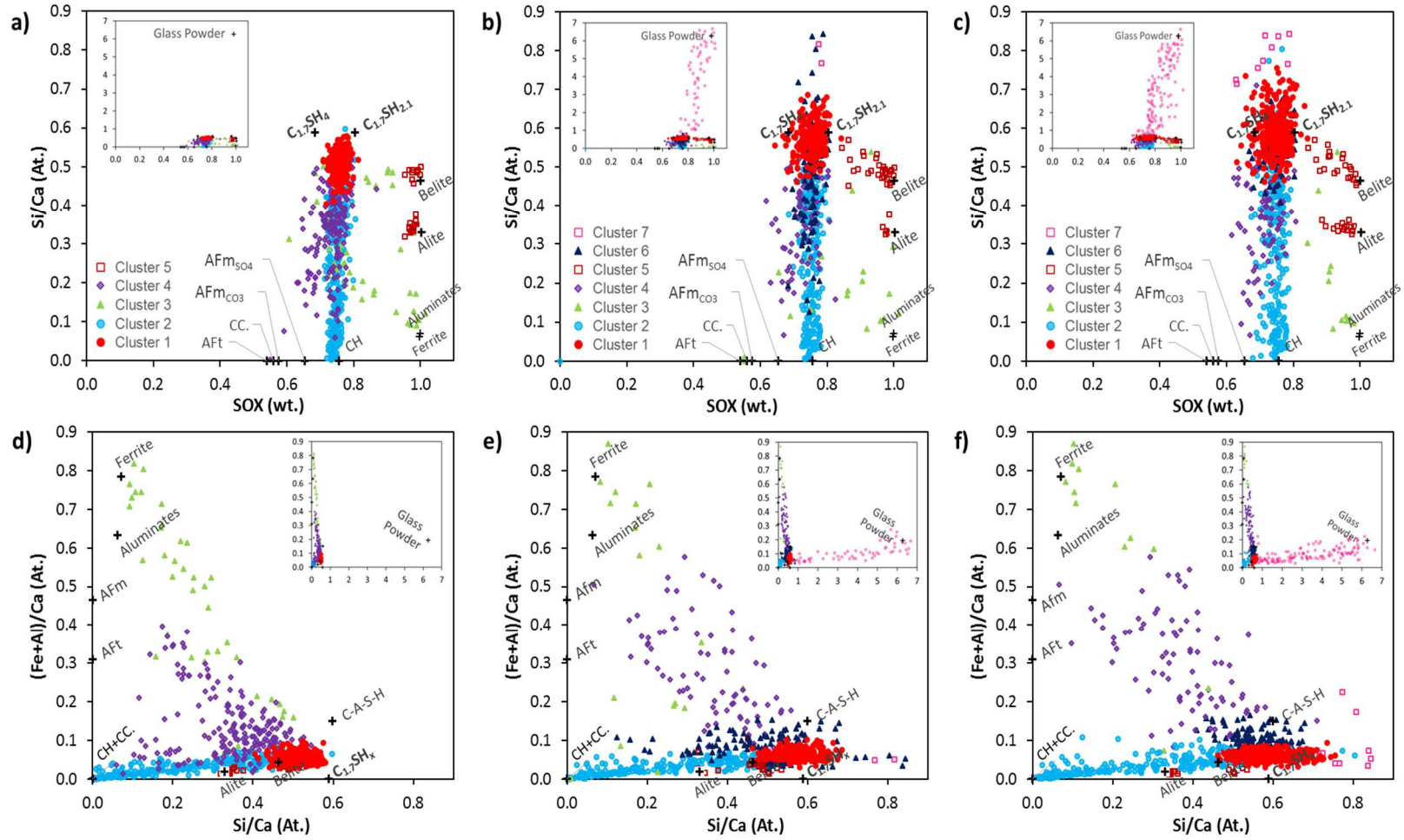


Figure 4.14 : Comparison of SEM-EDS data points after the statistical clustering for the systems at 300 days of hydration: OPC (first column), 10GP (second column) and 20GP (last column) in the representation of  $\text{Si/Ca}$  vs Sum of OXides (first row) and  $(\text{Fe+Al})/\text{Ca}$  vs.  $\text{Si/Ca}$  (second row). The predominant phase(s) identified in each cluster are the following: the C-S-H phase ( $\bullet$ ), a mixture of Portlandite and C-S-H ( $\bullet$ ), a mixture anhydrous aluminates and hydrates ( $\blacktriangle$ ), a mixture of Al-bearing hydrates and C-S-H ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ), mainly anhydrous silicates from clinker mixed with hydrates ( $\square$ ), and glass powder mixed with hydrates ( $\square$ ).

Following the identification of the clusters, a first visual comparison enables to detect a shift in the cluster of C-S-H to higher Si/Ca in the systems containing GP. This decrease of Ca/Si ratio of C-S-H is commonly observed when silica rich SCMs are used, which is the case of GP. Interestingly, the statistical clustering of GP-modified pastes revealed a new cluster ( $\blacktriangle$ ), not showing in OPC systems, containing noticeable amounts of Mg and Al (see Figure 4.15). The relatively high amount magnesium observed in this cluster might be related to the formation of an hydrotalcite-like phase, which was predicted by thermodynamic modelling but not observed on XRD patterns (due to the low MgO content). Furthermore, due to the low mobility of magnesium ions, hydrotalcite formation occurs in the immediate vicinity of alite particles, which provides a significant amount of magnesium to the system as pointed out by [38,73]. Therefore, the cluster #6 ( $\blacktriangle$ ) may represent a fine intermixture of hydrotalcite and C-S-H/Alite, considering that the probed volume ( $\approx 1.5 \mu\text{m}$  depth) is in this case likely larger than each single feature.

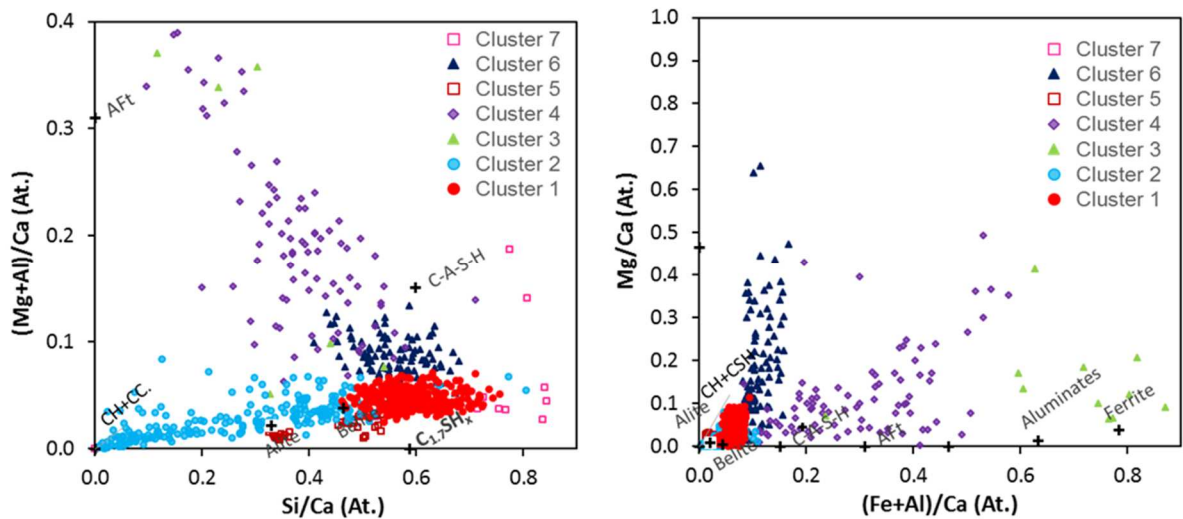


Figure 4.15 : QEDS data points after clustering for the system 20GP in representation of (Mg+Al)/Ca vs. Si/Ca and Mg/Ca vs. (Fe+Al)/Ca

#### 4.4.6.3 Influence of GP on the composition of C-S-H and its bound/adsorbed minor elements

The composition of C-S-H may vary within a single paste, particularly in the case of blended cement pastes where different Ca/Si and Al/Si might be observed depending on the area where the measurement is performed [17,26,36,74]. In the current study, the Ca/Si tends to decrease in the proximity of GP whereas this ratio increases further from the glass particles [36]. Therefore, to improve the statistical reliability of the results, several areas of the sample were investigated. As expected, the results at 300 days of hydration showed a decrease in the average Ca/Si of C-S-H from 1.98 in OPC to 1.70 in 20GP systems (1.75 for 10GP) (see Table 4.4). Other minor elements, incorporated in C-S-H, are compared in Figure 4.16 and discussed subsequently.

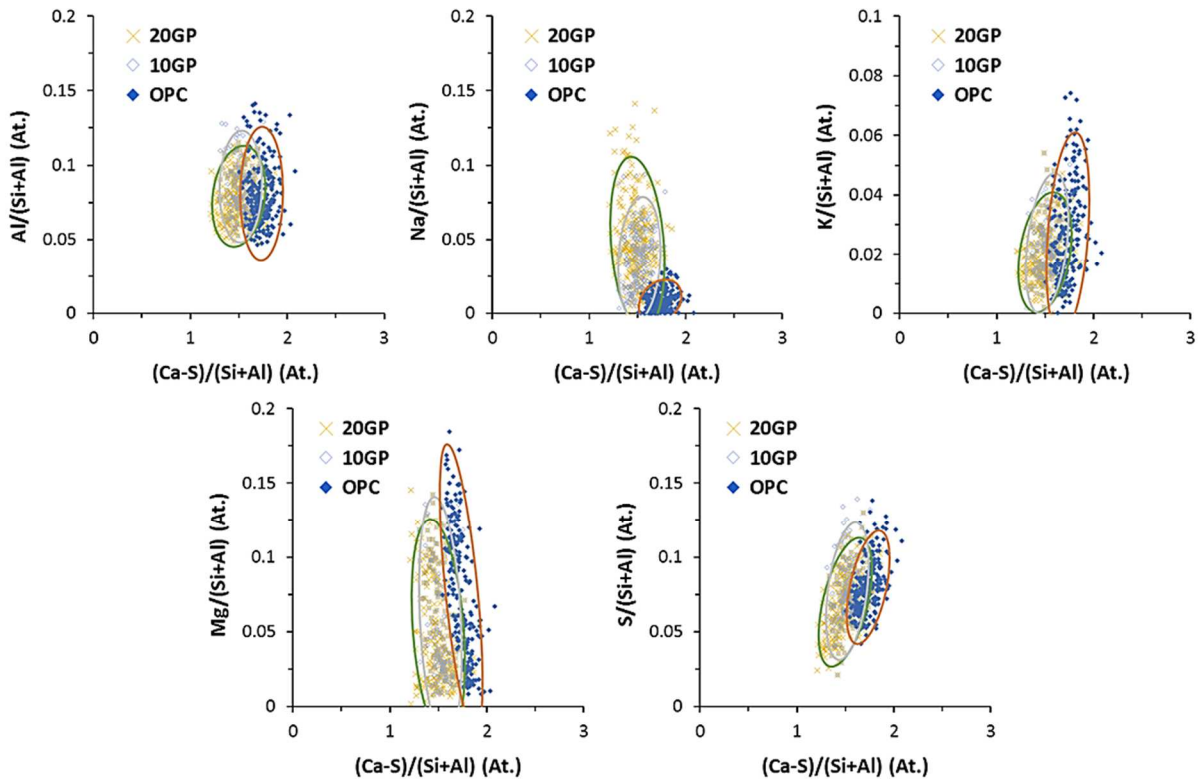


Figure 4.16 : Comparison of Al, Na, K, Mg and S adsorbed (included) in the C-S-H data points in OPC, 10GP, 20GP systems. The solid lines represent the 95% confidence intervals for the data points assigned to the first cluster using the statistical approach.

Table 4.4 : Atomic ratios of C-S-H data points for the three investigated systems at 300 days of hydration. Average values are presented with their standard deviation.

Atomic ratio	Ca/Si	(Ca-S)/(Si+Al)	Al/(Si+Al)	Na/(Si+Al)	K/(Si+Al)	Mg/(Si+Al)	S/(Si+Al)
<b>OPC</b>	1.98 $\pm$ 0.04	1.73 $\pm$ 0.11	0.08 $\pm$ 0.02	0.01 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.02	0.08 $\pm$ 0.03	0.08 $\pm$ 0.02
<b>10GP</b>	1.75 $\pm$ 0.03	1.52 $\pm$ 0.11	0.09 $\pm$ 0.02	0.04 $\pm$ 0.02	0.02 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.04	0.08 $\pm$ 0.02
<b>20GP</b>	1.70 $\pm$ 0.03	1.50 $\pm$ 0.14	0.08 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.03	0.02 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.04	0.07 $\pm$ 0.02

#### 4.4.6.3.1 Sulphur and aluminium

The main elements included in the C-S-H are the aluminium as a substitute to silicon and sulphur which is co-adsorbed with calcium ions [17,61]. In this study, a correction was introduced to the Ca/Si ratio to take into account the presence of these elements in C-S-H [17,26,37]. Therefore,  $Ca_{corr} = Ca-S$  was used to take into account the sulphate adsorption whereas  $Si_{corr} = Si+Al$  was used to consider the aluminium incorporation in C-S-H. It should be noted that this correction assumes that each sulphate is adsorbed to compensate a calcium ion charge while each aluminium has substituted a silicon element in the C-S-H. Consequently, corrected value for OPC, 10GP and 20GP systems are respectively 1.73, 1.52 and 1.50 instead of a Ca/Si ratio of 1.98, 1.75 and 1.70. On the other hand, no significant changes were observed with the addition of GP with regards to the incorporation of sulphur and aluminium in C-S-H ( $S/(Si+Al) \approx 7-8\%$  and  $Al/(Si+Al) \approx 8-9\%$  for all systems). Notably, the  $(Ca-S)/(Si+Al)$  appears to be a more appropriate expression to compare the experimental results with the

thermodynamic modelling. In contrast with discrepancies in Ca/Si, the corrected ratio agrees well with the CSHQ model, particularly in the case of the GP systems where  $\text{Ca}_{\text{corr}}/\text{Si}_{\text{corr}} = 1.50\text{-}1.52$  vs. modelled  $\text{Ca/Si} = 1.54$ .

#### 4.4.6.3.2 Alkalis uptake in the C-S-H

Alkalis are commonly encountered in Portland cement-based material, mainly in the form of alkali sulphate or as impurities in the clinker phases. Several authors have reported that the retention of alkalis (sodium and potassium) in C-S-H increases with lower Ca/Si ratio [65,66,75,76]. Therefore, in presence of Si-rich SCMs, the pozzolanic reaction tends to decrease the Ca/Si ratio and thus promote a higher alkali binding in the C-S-H. In case of glass powder addition, not only the Ca/Si is lowered over time but also additional sodium is slowly provided to the system during GP dissolution. As expected, the  $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})$  increases for the systems containing glass powder, from ~1% in OPC to ~5% in 20GP as reported in Table 4.4. It is worth mentioning that the 20GP system showed the largest range a variation of  $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})$  ratio (0.1% - 12.5%). This variation is most likely related to the area where the measurement was conducted (i.e. proximity to the GP particles). By comparing the sodium uptake in C-S-H to the bulk Na/Si ratio of the systems investigated ( $\text{Na/Si}_{\text{bulk}} \approx 0.02$  for OPC and  $\approx 0.11$  for 20GP), it seems that the majority of sodium is retained in the C-S-H, considering the incomplete dissolution of GP and clinker. Similarly, the potassium is mainly taken up by the C-S-H (e.g.  $\text{K/Si}_{\text{bulk}} \approx 0.03$  vs  $\text{K/Si}_{\text{C-S-H}} \approx 0.03$  for OPC). The inclusion of GP lowered slightly the potassium uptake in C-S-H, probably due to the relatively lower amount of this element in GP.

## 4.5 DISCUSSION

Although the reaction of glass powder is slower than the hydration of clinker phases, its inclusion can have a valuable effect on the long-term properties of concrete, particularly the durability aspect which can outperform a plain Portland cement. This is related to pozzolanic reaction that generates additional C-S-H, which seem to have a different potential to fill the porosity [77]. In fact, even though the effective water to binder increases with the addition of glass, the results of MIP showed a refined microstructure and porous network in GP blended cement pastes. At early age, on the other hand, the calorimetry and Rietveld-PONKCS results have confirmed that the effect of GP on the hydration of clinker phases is not limited to the enhanced nucleation and higher effective w/c ratio (i.e. filler effect). In fact, GP reacts during the first hours of hydration providing more alkalis (particularly sodium) to the system, which results in an acceleration of the clinker phase's hydration. However, even though the overall degree of reaction of cement is slightly higher in GP blended pastes, no significant differences were observed on the individual clinker phases due the large relative error on these phases. Figure 4.17 summarizes graphically the influence of GP additions on the hydration and microstructure evolution of the cementitious matrix, while the engineering scale properties are compared to a control.



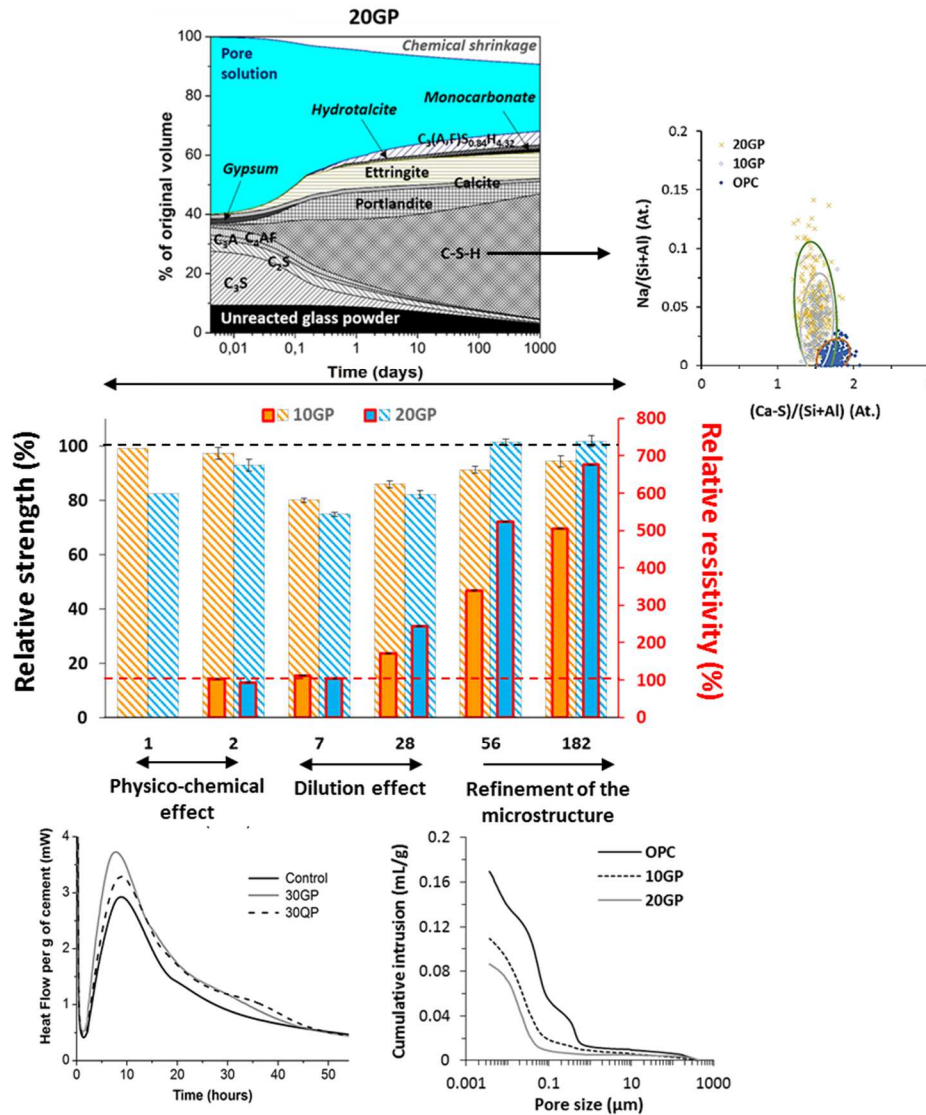


Figure 4.17: Schematic representation of the influence glass powder on the cement hydration

The changes in the initial bulk composition due to the reaction of glass powder does not seem to affect the type of hydrates. Both experimental and modelling results showed the common formation of C-S-H, portlandite, ettringite and monocarbonates. The thermodynamics modelling also calculated the formation of siliceous hydrogarnet and hydrotalcite-like phases, which could not be identified on the XRD pattern. It is worth mentioning that the statistical deconvolution of EDS data points revealed the presence of a magnesium-rich cluster that has been assigned to a finely intermixed C-S-H with hydrotalcite. Therefore, the amount of hydrotalcite-like phase predicted by the thermodynamic modelling is considered more reliable. On the other hand, the model placed all the reacted iron in the Fe-containing hydrogarnet (i.e.  $C_3FS_{0.84}H_{4.32}$ ) as the most stable phase in the long term [78], whereas in reality some of Fe can be included in the AFt and AFm phases.



The C-S-H composition seems to be the most affected, with a decrease of Ca/Si ratio (from 1.98 to 1.70 with 20% GP replacement at 300 days of hydration) and an increase of Na/Si (from 0.01 to 0.06), while no significant influence on the other minor elements (e.g. Al, S, Mg, K) was observed. In contrast to the experimental observation, the Ca/Si obtained by thermodynamic simulation was underestimated (around 1.5) which led to an overestimation of portlandite and ettringite content. Therefore, the experimental  $\text{Ca}_{\text{corr}}/\text{Si}_{\text{corr}}$  is deemed more suitable to compare the results of these two approaches, since the incorporation of minor elements in the C-S-H is lacking in the CSHQ model. Furthermore, the simulated Ca/Si ratio is stabilised due to the presence of portlandite and therefore will not decrease until all the portlandite is consumed.

## 4.6 CONCLUSION

The present work enables new insights into the link between the reaction of different components in GP-blended cements and the evolution of microstructure by coupling different techniques of characterization. The following conclusions can be drawn according to the findings of this study:

- The addition of glass powder led to a significant increase of the resistivity, particularly after 7 days, which indicates the refinement of the microstructure. In long term, GP mortars exhibits similar compressive strength to the control.
- At early age, glass powder is shown to enhance the cement hydration through a coupled physical and chemical effects, as evidenced by the calorimetry investigations.
- As attested by experimental observation and thermodynamic modelling, the GP reaction induces the consumption of portlandite, which results in the formation of additional C-S-H. This is supported by the increase of bound water per g of cement and the decrease of porosity. On the other hand, no significant changes on the others hydrates was observed.
- Finally, the C-S-H in blended systems showed a decrease of Ca/Si and an increase of Na/Si ratios.

This work thus concludes that GP can replace the cement up to 20%, without affecting the compressive strength of concrete in the long term. On the other hand, the electrical resistivity and the porosimetry results indicate that durability properties are significantly enhanced.

## REFERENCES

- [1] C. Shi, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 987–993. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.015.
- [2] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Use of fine glass as ASR inhibitor in glass aggregate mortars, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1309–1312. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.030.
- [3] A. Shayan, A. Xu, Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A field trial on concrete slabs, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 457–468. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.012.
- [4] M. Kamali, A. Ghahremaninezhad, An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 915–924. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.085.
- [5] K. Zheng, Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Compos.* 67 (2016). doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008.
- [6] N. Schwarz, H. Cam, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash, *Cem. Concr. Compos.* 30 (2008) 486–496. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.02.001.
- [7] A. Zidol, *Durabilité en milieux agressifs des bétons incorporant la poudre de verre*, Université de Sherbrooke, 2014.
- [8] L.M. Federico, S.E. Chidiac, Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete - Critical review of treatment methods, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 606–610. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.001.
- [9] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 19–29. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.013.
- [10] Canadian Standards Association, CSA A3000-18 Cementitious Materials Compendium, CSA Group, Mississauga, Ontario. (2018).
- [11] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256. doi:10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [12] A.M. Matos, J. Sousa-Coutinho, Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement, *Constr. Build. Mater.* 36 (2012) 205–215. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027.
- [13] I.B. Topçu, A.R. Boğa, T. Bilir, Alkali-silica reactions of mortars produced by using waste glass as fine aggregate and admixtures such as fly ash and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , *Waste Manag.* 28 (2008) 878–884. doi:10.1016/j.wasman.2007.04.005.
- [14] H. Maraghechi, S.-M.-H. Shafaatian, G. Fischer, F. Rajabipour, The role of residual cracks on alkali silica reactivity of recycled glass aggregates, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 41–47. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2011.07.004.
- [15] N.A. Soliman, A. Tagnit-Hamou, Development of ultra-high-performance concrete using glass powder – Towards ecofriendly concrete, *Constr. Build. Mater.* 125 (2016) 600–612. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.08.073.
- [16] D.H. Alexandre Pavoine Thierry Chaussadent, Arezki Tagnit-Hamou, and Loïc Divet, Impact of Alternative Cementitious Material on Mechanical and Transfer Properties of Concrete, *ACI Mater. J.* 111 (n.d.). doi:10.14359/51686828.
- [17] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 2016. doi:10.7693/wl20150205.
- [18] P. Stutzman, Powder diffraction analysis of hydraulic cements: ASTM Rietveld round-robin results

on precision, Powder Diffr. 20 (2005) 97–100. doi:10.1154/1.1913712.

- [19] P.E. Stutzman, Direct Determination of Phases in Portland Cements by Quantitative X-Ray Powder Diffraction | NIST, Tech. Note (NIST TN) -. (2010). <https://www.nist.gov/publications/direct-determination-phases-portland-cements-quantitative-x-ray-powder-diffraction> (accessed June 4, 2019).
- [20] P.E. Stutzman, Reference Materials and Proficiency Testing for Validating X-Ray Powder Diffraction Measurements of Cement Composition, (2018).
- [21] N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen, Quantification of phases with partial or no known crystal structures, Powder Diffr. 21 (2006) 278–284. doi:10.1154/1.2362855.
- [22] R. Snellings, A. Salze, K.L. Scrivener, Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements, Cem. Concr. Res. 64 (2014) 89–98. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2014.06.011.
- [23] V. Kocaba, E. Gallucci, K.L. Scrivener, Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 511–525. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.11.010.
- [24] M. Ben Haha, K. De Weerd, B. Lothenbach, Quantification of the degree of reaction of fly ash, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 1620–1629. doi:10.1016/j.cemconres.2010.07.004.
- [25] K.L. Scrivener, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, Cem. Concr. Compos. 26 (2004) 935–945. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2004.02.029.
- [26] John Espen Rossen, Composition and morphology of C-A-S-H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2014.
- [27] P.T. Durdziński, M. Ben Haha, M. Zajac, K.L. Scrivener, Phase assemblage of composite cements, Cem. Concr. Res. 99 (2017) 172–182. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2017.05.009.
- [28] F. Avet, X. Li, K. Scrivener, Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends, Cem. Concr. Res. 106 (2018) 40–48. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.01.009.
- [29] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1579–1589. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2012.09.006.
- [30] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 209–226. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.001.
- [31] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 848–860. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2008.01.002.
- [32] B. Lothenbach, D.A. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, G.D. Miron, R.J. Myers, Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, Cem. Concr. Res. 115 (2019) 472–506. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.04.018.
- [33] D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, F.P. Glasser, Thermodynamics and cement science, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 679–695. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.03.018.
- [34] K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 279–291. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014.
- [35] ASTM C150 / C150M-18, Standard Specification for Portland Cement, 2018.

doi:10.1520/C0150\_C0150M-18.

- [36] M. Mejdí, W. Wilson, M. Saillio, T. Chaussadent, L. Divet, A. Tagnit-Hamou, Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the role of portlandite in the formation of sodium-rich C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 123 (2019) 105790. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105790.
- [37] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Automated coupling of NanoIndentation and Quantitative Energy-Dispersive Spectroscopy (NI-QEDS): A comprehensive method to disclose the micro-chemo-mechanical properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 49–65. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2017.08.016.
- [38] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Unveiling micro-chemo-mechanical properties of C-(A)-S-H and other phases in blended-cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 317–336. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.02.010.
- [39] K. J. Krakowiak, W. Wilson, S. James, S. Musso, F.-J. Ulm, Inference of the phase-to-mechanical property link via coupled X-ray spectrometry and indentation analysis: Application to cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 271–285. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2014.09.001.
- [40] D.A. Kulik, GEMS V3 Software, (2019). <http://gems.web.psi.ch/>.
- [41] D.A. Kulik, T. Wagner, S. V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F.F. Hingerl, K. V. Chudnenko, U.R. Berner, GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes, *Comput. Geosci.* 17 (2012) 1–24. doi:10.1007/s10596-012-9310-6.
- [42] D. Kulik, U. Berner, E. Curti, the Gems-Psi Code, (n.d.) 109–123.
- [43] T. Wagner, D.A. Kulik, F.F. Hingerl, S. V. Dmytrieva, GEM-SELEKTOR GEOCHEMICAL MODELING PACKAGE: TSolMod LIBRARY AND DATA INTERFACE FOR MULTICOMPONENT PHASE MODELS, *Can. Mineral.* 50 (2012) 1173–1195. doi:10.3749/canmin.50.5.1173.
- [44] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, *Radiochim. Acta.* 90 (2002) 805–813. doi:10.1524/ract.2002.90.9-11\_2002.805.
- [45] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1–18. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.08.017.
- [46] D.A. Kulik, Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 477–495. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.01.012.
- [47] H. Siad, M. Lachemi, M. Sahmaran, K.M.A. Hossain, Effect of glass powder on sulfuric acid resistance of cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 113 (2015) 163–173. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.049.
- [48] K.L. Scrivener, B. Lothenbach, N. De Belie, E. Gruyaert, J. Skibsted, R. Snellings, A. Vollpracht, TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs: State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs, *Mater. Struct. Constr.* 48 (2015) 835–862. doi:10.1617/s11527-015-0527-4.
- [49] B. Mota, T. Matschei, K. Scrivener, Impact of NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the kinetics and microstructural development of white cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 108 (2018) 172–185. doi:10.1016/j.cemconres.2018.03.017.
- [50] A. Kumar, G. Sant, C. Patapy, C. Gianocca, K.L. Scrivener, The influence of sodium and potassium hydroxide on alite hydration: Experiments and simulations, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1513–1523. doi:10.1016/j.cemconres.2012.07.003.
- [51] M.C.G. Jennings, H.M. Juenger, Effects of High Alkalinity on Cement Pastes, *Mater. J.* 98 (2001). doi:10.14359/10280.

- [52] I. Jawed, J. Skalny, Alkalies in cement: A review: II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 8 (1978) 37–51. doi:10.1016/0008-8846(78)90056-X.
- [53] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf, The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C-S-H Phase, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 505–512. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x.
- [54] I. Odler, S. Abdul-Maula, Possibilities of quantitative determination of the Aft-(ettringite) and AFm-(monosulphate) phases in hydrated cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 14 (1984) 133–141. doi:10.1016/0008-8846(84)90089-9.
- [55] H.-J. Kuzel, H. Pöllmann, Hydration of C3A in the presence of  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$ , *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 885–895. doi:10.1016/0008-8846(91)90183-I.
- [56] M. Heikal, H. El-Didamony, M.S. Morsy, Limestone-filled pozzolanic cement, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1827–1834. doi:10.1016/S0008-8846(00)00402-6.
- [57] K. Scrivener, J.P. Skalny, Conclusions of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation (4–6 September 2002, Villars, Switzerland), *Mater. Struct.* 38 (2005) 659–663. doi:10.1007/BF02481597.
- [58] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2006.10.010.
- [59] L.J. Parrot, D.C. Kiloh, Prediction of cement hydration, *Br Ceram Proc.* 35 (1984) 41–53. <http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recid=WCA30709WC>.
- [60] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, B. Lothenbach, Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, *Cem. Concr. Compos.* 46 (2014) 99–108. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2013.11.007.
- [61] C. Labbez, A. Nonat, I. Pochard, B. Jönsson, Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 303–307. doi:10.1016/j.jcis.2007.02.048.
- [62] C. Labbez, I. Pochard, A. Nonat, B. Jönsson, Colloidal behavior of CSH nanohydrates in cement paste, in: *Symp. Concr. Model. (CONMOD 2010)*, 2010: pp. 1–4.
- [63] B. Lothenbach, A. Nonat, Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 57–70. doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.019.
- [64] A.C.A. Muller, K.L. Scrivener, J. Skibsted, A.M. Gajewicz, P.J. McDonald, Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from  $^1\text{H}$  NMR relaxometry, *Cem. Concr. Res.* 74 (2015) 116–125. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2015.04.005.
- [65] T.T.H. Bach, E. Chabas, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, J. Haas, F. Frizon, A. Nonat, Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  selectivity, *Cem. Concr. Res.* 51 (2013) 14–21. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2013.04.010.
- [66] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D.A. Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H), *Cem. Concr. Res.* 85 (2016) 122–136. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2016.03.009.
- [67] G. Hernandez, A. Durán-Herrera, P. L Valdez-Tamez, Ultra high performance concrete (UHPC) with low silica fume contents and limestone aggregates, in: *Proc. Int. RILEM Conf. Mater. Syst. Struct. Civ. Eng.* 2016, Lyngby, Denmark, 2016.
- [68] N. Schwarz, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 429–436. doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.001.
- [69] I. Pane, W. Hansen, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and

thermal analysis, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1155–1164. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.027.

- [70] B.K. Marsh, R.L. Day, Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 301–310. doi:10.1016/0008-8846(88)90014-2.
- [71] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, M. Bertin, S. Pradelle, J. Vincent, Phase assemblage of cement pastes with SCM at different ages, *Constr. Build. Mater.* 224 (2019) 144–157. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.07.059.
- [72] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*. 2nd ed., Acad. Press. 20 (1997) 335. doi:10.1016/S0958-9465(98)00023-7.
- [73] W. Wilson, L. Sorelli, A. Tagnit-Hamou, Chemo-Mechanical Properties of Cement Matrices with Fly Ash and Slag, *Spec. Publ.* 320 (2017) 21–29.
- [74] W. Wilson, J.M. Rivera-Torres, L. Sorelli, A. Durán-Herrera, A. Tagnit-Hamou, The micromechanical signature of high-volume natural pozzolan concrete by combined statistical nanoindentation and SEM-EDS analyses, *Cem. Concr. Res.* 91 (2017) 1–12.
- [75] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, F. Frizon, C. Cau-dit-Coumes, Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3312–3319. doi:10.1016/J.JSSC.2009.09.026.
- [76] C. Shi, Corrosion of Glasses and Expansion Mechanism of Concrete Containing Waste Glasses as Aggregates, *J. Mater. Civ. Eng.* 21 (2009) 529–534. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:10(529).
- [77] E.M.J. Berodier, Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration, 6417 (2015) 1–136.
- [78] B.Z. Dilnesa, E. Wieland, B. Lothenbach, R. Dähn, K.L. Scrivener, Fe-containing phases in hydrated cements, *Cem. Concr. Res.* 58 (2014) 45–55. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2013.12.012.

# 5 MECANISMES D'HYDRATATION DES CENDRES DES BOUES D'EPURATION EN TANT QU'AJOUT CIMENTAIRE

---

## 5.1 AVANT-PROPOS

### Auteurs et affiliations

Mehdi Mejd<sup>a,b</sup>, Mickael Saillio<sup>a</sup>, Thierry Chaussadent<sup>a</sup>, Loic Divet<sup>a</sup>, and Arezki Tagnit-Hamou<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Paris-Est, MAST, CPDM, IFSTTAR F-77447 Marne-La-Vallée, France

<sup>b</sup> Département de Génie Civil, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada

### Référence

Soumission en cours à Cement and Concrete Research (CCR)

### Titre de l'article

Hydration mechanisms of sewage sludge ashes used as cement replacement

### Contribution à la thèse

Le quatrième et dernier article de cette thèse s'intéresse à un autre ajout cimentaire alternatif, à savoir les cendres des boues d'épuration calcinées (SSA). Le but initial était d'appliquer la méthodologie mise en place, à l'issue des trois articles précédents, en vue de décrire l'influence de cet ajout sur les caractéristiques microstructurales de la matrice cimentaire. Cependant, face au niveau de connaissance limité par rapport aux mécanismes réactionnels de cet ajout (comparé à la poudre de verre), cet article ne constitue qu'une première exploration ce type de matériaux. Des analyses approfondies sur la cinétique de réaction des SSA et de la composition des C-S-H devront faire l'objet de travaux complémentaires. Pour information, concernant l'aspect modélisation, des informations complémentaires à celles données dans l'article sur le choix du modèle sont présentées dans l'annexe A.

### Résumé français

Dans cet article, l'influence des cendres des boues d'épuration (SSA) sur l'hydratation du ciment Portland (OPC) est étudiée. Les résultats de cette étude ont montré que l'addition des SSA affecte la cinétique de réaction du ciment, notamment la dissolution de l'alite. Cet effet retardateur a été attribué à la présence des ions orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Cependant, la fraction d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  mobilisée en solution est estimée insuffisante pour précipiter des composés phosphocalciques, du moins à des niveaux détectables. D'un autre côté, une amélioration des performances macroscopiques (i.e. propriétés mécaniques et de durabilité) a été observée pour les mélanges contenant des SSA. Cela s'explique par la formation de phases AFm, ce qui entraîne une modification du volume total de la phase solide et par conséquent les propriétés du système. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par modélisation thermodynamique, qui montre que la quantité supplémentaire d'alumine libérée par la phase amorphe des SSA entraîne la formation d'une quantité plus importante de phases AFt et AFm.

### Abstract

The influence of sewage sludge ash (SSA) on the hydration of Portland cement (OPC) was investigated in this study. Blending OPC with SSA was found to influence the kinetic of hydration, notably the alite dissolution. This retardation effect has been attributed to the presence of the orthophosphate ions ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). However, SSA releases only a small fraction of  $\text{PO}_4^{3-}$  into solution, which is deemed insufficient to precipitate calcium phosphates compounds on noticeable levels at least. On the other hand, an enhancement of the engineering-scale properties (i.e. mechanical and durability) and portlandite consumption are observed when SSA is used. This is explained by the formation of AFm phases, which leads to changes in the total volume of the solid and thus the properties of the systems. These experimental results were confirmed by thermodynamic modelling, showing that the additional alumina released by SSA results in the formation of higher amount of AFt and AFm phases.

### Keywords

Sewage sludge ash, cement hydration, AFm phase, kinetics, phase assemblage



## 5.2 INTRODUCTION

Sewage sludge is an inevitable by-product produced during waste water treatment. Depending on its quality (with regards to pollutant concentrations), different methods can be used to dispose of this waste. However, due to the current environmental awareness, many of these disposal practices have been subject to more or less legal limitations: ocean dumping has been banned since 1998 for environmental reasons (Urban Waste Water Directive 98/15/EC), a cautionary application to soils as a fertilizer has been advocated by some countries for health concerns (Council Directive 86/278/EEC), and finally limits have been introduced for biodegradable wastes going to landfills in order to reduce the emissions of methane and carbon dioxide from these sites (Waste Landfill Directive 1999). Within this legislative context, incineration has become one of the most environmental friendly disposal options and has received increasing attention, particularly in Europe [1]. Nevertheless, the incineration process only diminishes the wastes weight by nearly 70% ( $\approx 70\text{--}90\%$  by volume), generating residual sewage sludge ashes (SSA) as an ultimate by-product to deal with [2]. In the past decades, these ashes have been usually landfilled due the relatively low amounts generated each year (estimated of 1.2 Mt in 2004 in USA and Europe [3]). However, the rising amount of sludge being incinerated urges the search for alternative means to reuse or recycle the SSA.

Recently, the construction field has provided a brand new recovery channel for this waste through its use in bricks, tiles, ceramics, lightweight materials, aerated concrete, soil stabilization [2–17]. Some studies have also suggested a potential use as replacement or in substitution to cement and reviewed the properties of the SSA-blended mortars and/or concretes from a technological and engineering point of view [2,3,18–22]. On the one hand, SSA tends to increase the water demand, to reduce the workability and to delay the setting of concrete and mortars. On the other hand, however, acceptable strength activity indexes for replacement rates below 20 wt.% (i.e. standard for pozzolanic activity) and a high consumption of portlandite (amounts of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fixed) have been reported when the SSA are used. These observations have inferred to SSA the characteristic of being pozzolanic [19,21,23] and aroused the interest in its use as an alternative supplementary cementitious material (SCM).

Despite the promising results of the SSA as cement component, there is still little information available about its hydration mechanisms and its impact on the phase assemblage of the cementitious matrix. In addition to the low alumina and silica contents compared to conventional SCMs, several authors have reported the presence of phosphate in SSA, often in form of iron- or magnesium-bearing whitlockite (WH,  $\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ ) [3,23–26], calcium aluminium phosphates ( $\text{Ca}_9(\text{Al})(\text{PO}_4)_7$ ) [27], aluminium or iron phosphates ( $(\text{Al,Fe})\text{PO}_4$ ) [26–28], or hydroxyapatite (HAP,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) [25,26]. Hence, the composition of SSA makes its chemistry distinguishable from the cement based materials. Furthermore, the portlandite consumption and the compressive strength gains might be related to the formation of other compounds than C-S-H (e.g. hydroxyapatite [22,23], or hydrogarnet [3]) and thus SSA cannot be simply considered as a pozzolanic SCM [23].

In this respect, the aim of this paper is to identify and quantify the changes in the hydration products upon the addition of SSA. First, the hydraulic and pozzolanic reactivity of SSA is investigated using isothermal calorimetry and X-ray diffraction. Then, the effects of replacing 10 and 20 wt.% of the cement by SSA are investigated in terms of macro-scale properties and phase assemblage of cementitious matrix. Finally, thermodynamic modelling was employed to validate the experimental observations.

## 5.3 MATERIALS AND METHODS

### 5.3.1 Materials

In this work, the cement pastes and mortars were prepared using a commercially available Portland Cement (OPC) conforming to ASTM C150 [29], a class F fly ash (FA), and a sewage sludge ash (SSA) obtained by incinerating an urban sewage sludge (from Grenoble region, France) in a fluidized bed furnace at 850 °C. The chemical and physical properties of the raw materials and the characterisation technics employed are summarized in Table 5.1. Besides, Table 5.2 shows the mineral composition obtained by X-ray diffraction combined with the Rietveld refinement, whereas Figure 5.1 displays the particle size distributions determined by laser granulometry of the aforementioned materials.

Table 5.1 : Chemical (in wt.%) and physical characterizations of the studied materials OPC, SSA, FA.

	OPC	SSA	FA	Method/Instrument
<b>SiO<sub>2</sub></b>	19.5	28.6	46.4	Phillips PW-2600 X Fluorescence Spectrometer
<b>CaO</b>	60.5	20.1	4.5	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.4	17.6	23.2	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.6	4.4	16.5	
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.3	0.6	0.8	
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.9	1.9	1.9	
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.9	19.5	0.4	
<b>SO<sub>3</sub></b>	4.0	2.0	0.7	
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1	-	-	
<b>MgO</b>	2.9	2.3	1.0	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.2	1.5	1.1	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	0.1	-	
<b>SrO</b>	0.2	0.1	0.1	
<b>ZnO</b>	-	0.2	0.2	
<b>Loss On Ignition (LOI)</b>	2.7	0.7	2.7	LOI at 1000°C
<b>Equivalent alkali</b>	0.9	1.8	2.1	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%) = Na <sub>2</sub> O+0,658 x K <sub>2</sub> O (%)
<b>D<sub>50</sub> (μm)</b>	16.3	30.8	14.4	Malvern's Mastersizer 2000 laser granulometer
<b>Density</b>	3.11	2.62	2.51	Pycnometry
<b>Blaine (m<sup>2</sup>/kg)</b>	395	845	387	Blaine fineness
<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	1.26	5.2	-	Micromeritics ASAP2010
<b>Lime fixed (mg per g)</b>	-	362	-	Pozzolanic test NF P18-513

Table 5.2 : Mineral composition of the studied materials in wt.%.

	<b>OPC</b>	<b>SSA</b>	<b>FA</b>
<b>Alite</b>	52.1		
<b>Belite</b>	11.5		8.0
<b>Aluminate</b>	4.3		
<b>Ferrite</b>	8.6		
<b>Lime</b>		0.9	
<b>Portlandite</b>			1.1
<b>Periclase</b>	0.6		0.5
<b>Gypsum</b>	3.4		2.0
<b>Bassanite</b>	2.6		
<b>Anhydrite</b>	0.3	3.1	0.8
<b>Apthitalitite</b>	0.2		
<b>Calcite</b>	3.3		2.7
<b>Quartz</b>	0.3	14.7	9.1
<b>Hematite</b>		0.4	0.5
<b>Mullite</b>			1.7
<b>Microcline - Feldspars</b>		4.4	
<b>Whitlockite</b>		27.9	
<b>Hydroxyapatite</b>		0.3	
<b>Amorphous/unidentified</b>	12.8	48.3	73.4

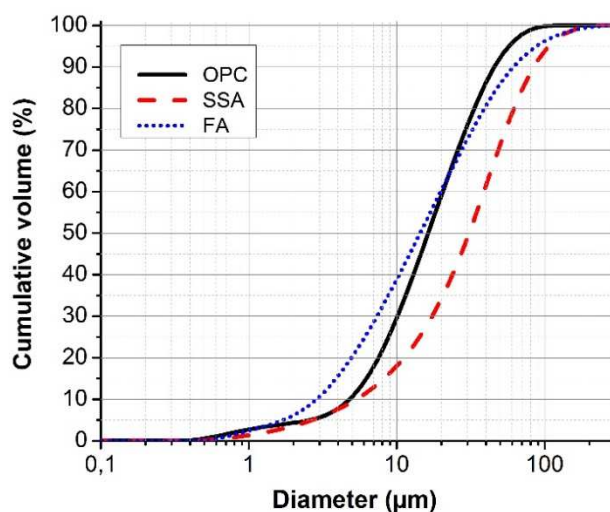


Figure 5.1 : Particle size distribution of OPC, SSA and FA.

## 5.3.2 Methods

### 5.3.2.1 Samples preparation

The hydraulic and pozzolanic activities of SSA were evaluated through mixture with water, KOH solution, and calcium hydroxide+water. The water to solid mass ratio was fixed to 1 to achieve a good rheology of the pastes. For the CH-SSA systems, two mass proportions were used 50 wt.% SSA and 25 wt.% SSA, which in the following will be respectively referred to as 50SSA50CH and 25SSA75CH. All the mixtures were prepared using a propeller mixer (2 min, 2000 rpm).

Standard mortar cubes (5x5x5 cm) were prepared with a binder:sand:water ratio (by weight) of 1:2.75:0.485 according to ASTM C109. The blended cements were prepared by replacing commercial Ordinary Portland Cement (OPC) with sewage sludge ash (SSA) according to the following percentages: 0, 10, and 20% by weight. After demolding, the specimens were immersed in a lime-saturated solution until the age of testing. The blended mortar cubes were used to evaluate the effect of SSA on compressive strength and electrical resistivity, while the mortars with neat OPC were used, for comparison purpose, as control samples.

The phase changes due to the inclusion of SSA were investigated using cement pastes at a water to binder ratio of 0.485. Two replacement levels (10 and 20 wt. %) were used for the SSA-blended systems. The pastes were cast in plastic containers, sealed, and stored in a desiccator with soda-lime to avoid CO<sub>2</sub> contamination. Before the testing ages of 1, 3, 7, 14, 28, 56, 91, 180, and 300 days, the hardened pastes were manually ground ( $d_{50} \approx 40 \mu\text{m}$ ) and the hydration was immediately stopped using two solvent exchanges (isopropanol and diethyl ether).

### 5.3.2.2 Isothermal calorimetry

The hydration heat evolution of the control and the SSA-blended pastes (weight replacements of 10, 20, and 30%) was analysed using a TAM Air isothermal calorimeter (TA instruments). For each mixture, a sample of about 4.5 g at a water to binder weight ratio of 0.485 was placed in an ampoule and inserted into the calorimeter cell. The heat measurements were collected continuously during the first week (7 days) of hydration.

### 5.3.2.3 Thermogravimetric analyses (TGA)

Thermogravimetric investigations were carried out with a TA instrument SDT Q600 over a temperature range of 30–1000°C at a heating rate of 20 °C/min. The measurements were performed on about 50 mg of the ground sample (after the hydration stoppage), placed in a 150  $\mu\text{L}$  alumina crucible. Nitrogen with a flow of 50 mL/min was used as a purging gas. TGA was used to determine the chemically bound water and the mass loss corresponding to the portlandite decomposition.

#### 5.3.2.4 X-ray diffraction analyses (XRD)

X-ray powder diffraction was used to identify the mineralogical composition of both raw materials and hydrated pastes. X-ray Data were collected using a PANalytical X'pert Pro MRD diffractometer equipped with a PIXcel 1D detector. The analyses were performed on back-loaded samples in a Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) geometry, using Soller slits of 0.04 rad. Further details concerning the XRD operating parameters are reported in Table 5.3. On the other hand, an Alfa Aesar  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corundum standard, calibrated to 98.2% crystalline content using a certified corundum standard from the National Institute of Standards and Technology (NIST 676a), was used to quantify the amorphous content of the samples. The standard was scanned frequently to take into account the decay of the X-ray tube.

Table 5.3 : Instrumental settings for X-ray data collection

	<b>Powder XRD</b>
<b>Current/Voltage</b>	50 mA / 40 kV
<b>Angular range</b>	5 to 70° $2\theta$
<b>Detector's active length</b>	3.347° $2\theta$
<b>Step size</b>	0.0263° $2\theta$
<b>Counting Time</b>	176 s
<b>Measurement time</b>	30 min
<b>Vertical spinning</b>	8 rpm
<b>Divergence slit</b>	0.5°
<b>Anti-Scatter slit</b>	0.5°
<b>Scan mode</b>	Continuous

#### 5.3.2.5 <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance

<sup>27</sup>Al NMR spectroscopy is a powerful tool to analyse the structure of both amorphous and crystalline materials, at a local scale. It provides insight on the geometrical configuration of the nucleus and the coordination of the atoms as a function of the chemical shift. <sup>27</sup>Al magic-angle spinning NMR (MAS NMR) spectra were performed at a frequency of 130.3 MHz using a Bruker Avance III (11.74 T magnetic field). The spectrometer was equipped with a 4 mm probe head operating at a spinning frequency of 11.5 KHz. The record was carried out with a pulse length of 1.5  $\mu$ s and a relaxation delay of 5 s. The chemical shift was referenced using Al<sup>3+</sup><sub>aq</sub> in a 0.1 M AlCl<sub>3</sub> aqueous solution.

## 5.4 OVERVIEW OF SEWAGE SLUDGE ASHES

### 5.4.1 Variability of the composition

The main elements present in SSAs as reported in the literature are silicon, aluminium, iron, calcium and phosphorus. Figure 5.2 illustrates the variation range and average weight percentage of the major components of SSAs, compiled from former studies [2,3,7–9,15,19,21,27,28,30–49]. Given the wide range of variation of the oxides (e.g.  $\approx 62$  wt.% for  $\text{SiO}_2$ ), it can be concluded that the sewage sludge ashes present a very high variability. Indeed, the composition of SSAs could be heavily influenced by several factors such as the type of the effluents (urban, industrial, etc.), the treatment processes (e.g. removal of phosphates [36]), the incineration process, etc. Figure 5.2 also shows that the oxide composition of the SSA studied here fall into the average regions (except  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Therefore, the SSA in this study might be considered representative of other SSAs to some extent. It should also be noted that the amount of oxides intervening in the pozzolanic reaction ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 50$  wt.%) are low compared to conventional SCMs, with a significant part expected to be inert (in form of quartz and feldspars). On the other hand, SSA contains high levels of  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ , mainly in the form of calcium phosphates minerals (whitlockite). Furthermore, other minor minerals have been observed such as hematite and anhydrite, in addition to a vitreous (or unidentified) phase of  $\approx 48$  wt.%, as shown in Figure 5.3. Similar observations have been reported by Cyr and al. [3].

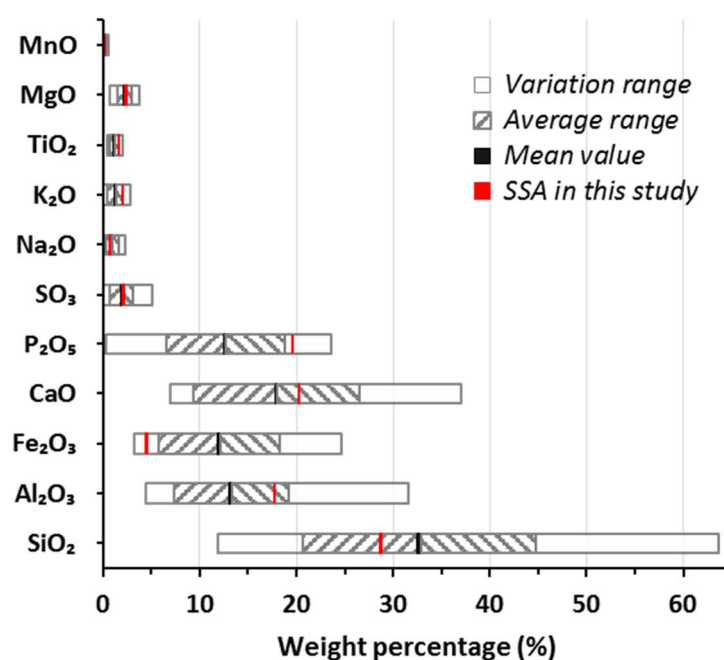


Figure 5.2 : Variability of the chemical composition of the studied SSA (in red) compared to other SSA found in the literature.

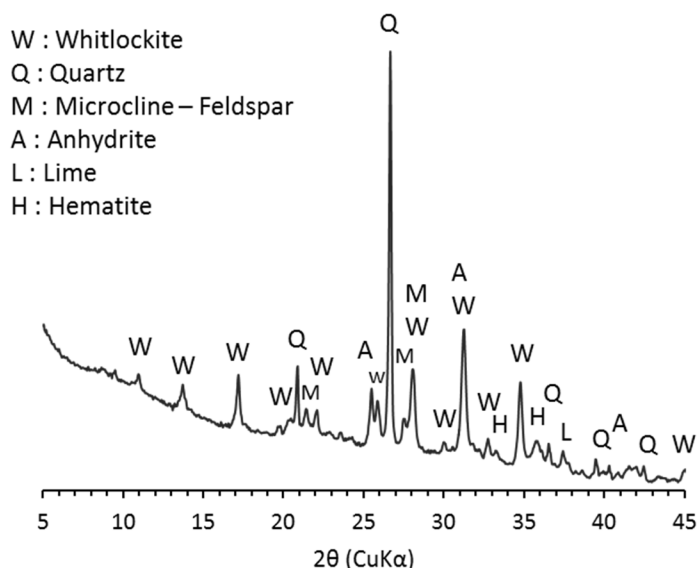


Figure 5.3 : X-ray diffraction pattern of the investigated SSA, with the identification of the main phases.

### 5.4.2 Reactivity of SSA

The hydraulic and pozzolanic properties of SSA were evaluated using isothermal calorimetry and XRD analyses. The mixtures with distilled water and KOH solution (0.1 mol/L, i.e. pH = 13) showed no significant heat release or hardening, thus it can be concluded that SSA has no self-cementitious or hydraulic properties. These observations concur with the results of former studies, showing no phase changes except the dissolution of gypsum [3,22]. On the other hand, however, the heat flow curves of the SSA-CH mixtures displayed a distinguishable peak about two hours following the initial contact with water. Figure 5.4 illustrates the heat flow evolution per g of solid, as measured by isothermal calorimetry. The cumulative heat values after six days of reaction were 96 and 56 J per g of solid for the 50SSA50CH and 25SSA75CH mixtures, respectively. Although this is an indication that the SSA reacts in presence of calcium, further investigations are required to assume the pozzolanic activity of SSA. In this respect, XRD analyses were simultaneously employed to follow the phase change in the CH-SSA within the first hours of reaction.

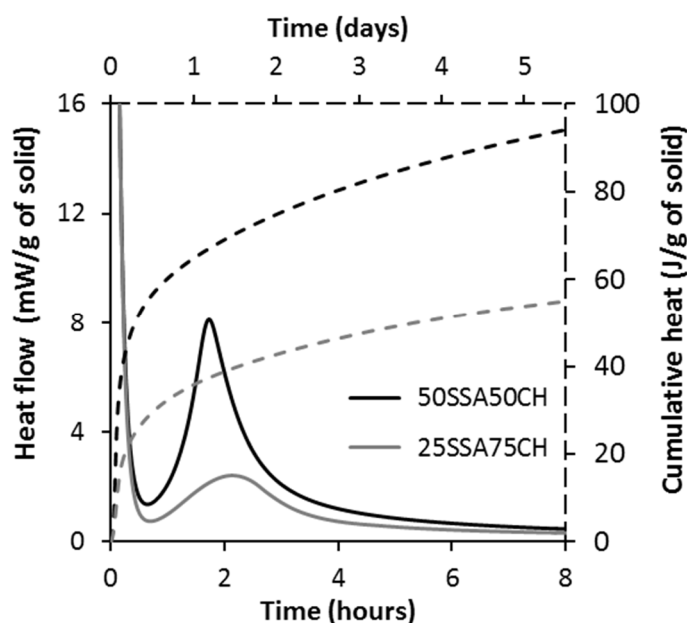


Figure 5.4 : Heat flow calorimetry results of the SSA-CH systems at w/s ratio of 1. Solid lines represent the heat flow over the first hours while the dashed lines show the evolution of the cumulative heat during the first days. The results are normalised per g of solid.

In order to predict the phases that might form in SSA-CH mixtures, the fraction of elements mobilized in the solution upon the dissolution of SSA was calculated. For this purpose, SSA was placed in two mediums: distilled water (neutral pH) and KOH solution (pH = 13). The solutions were sealed for a month (to avoid contamination) and the elements in the solution were quantified using ICP-MS. The results are reported in Table 5.4. On the other hand, given the weak solubility of the crystalline phases composing SSA (e.g. quartz, whitlockite, feldspar), it is expected that the majority of element governing its reaction are provided by the glassy phase ( $\approx 48$  wt.%). Therefore, the average composition of the SSA amorphous phase was also calculated by subtracting the contribution of the minerals from the bulk composition determined by X-ray fluorescence. As shown in Table 5.4, the SSA amorphous phase is mainly composed of alumina ( $\approx 17.3$  wt.%) and silicon ( $\approx 11.9$  wt.%). These observations are in line with the ICP-MS results, showing that the aluminium and, to some extent phosphates, are the most soluble phase while the dissolution of other elements is negligible. Therefore, combining these information, the calcium aluminates hydrates (probably AFt, hydrogarnet or AFm) are the most likely phases to form in presence of portlandite. Furthermore, with the majority of  $P_2O_5$  being inert in the structure of the whitlockite (13.26 out of 19.5 wt.%), only 0.644 wt.% has dissolved in KOH solution. Consequently, it is realistic to assume that the phosphate will not heavily impact the products of hydration.



Table 5.4 : Composition of the glassy phase of SSA.

	<b>Amorphous phase composition (wt.%)</b>	<b>Dissolved amount in distilled water (wt.%)</b>	<b>Dissolved amount in KOH solution (wt.%)</b>
<b>pH</b>		9.7	12.1
<b>SiO<sub>2</sub></b>	11.93	0.003	0.003
<b>CaO</b>	4.95 + 1.28*	0.790	< 0.001
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17.34	0.025	1.580
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.97	< 0.001	< 0.001
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.62	0.031	< 0.001
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.21	0.080	0.169
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	6.84	0.002	0.644
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.24 + 1.82*	1.242	0.746
<b>MgO</b>	1.39	0.007	< 0.001

\*Anhydrite

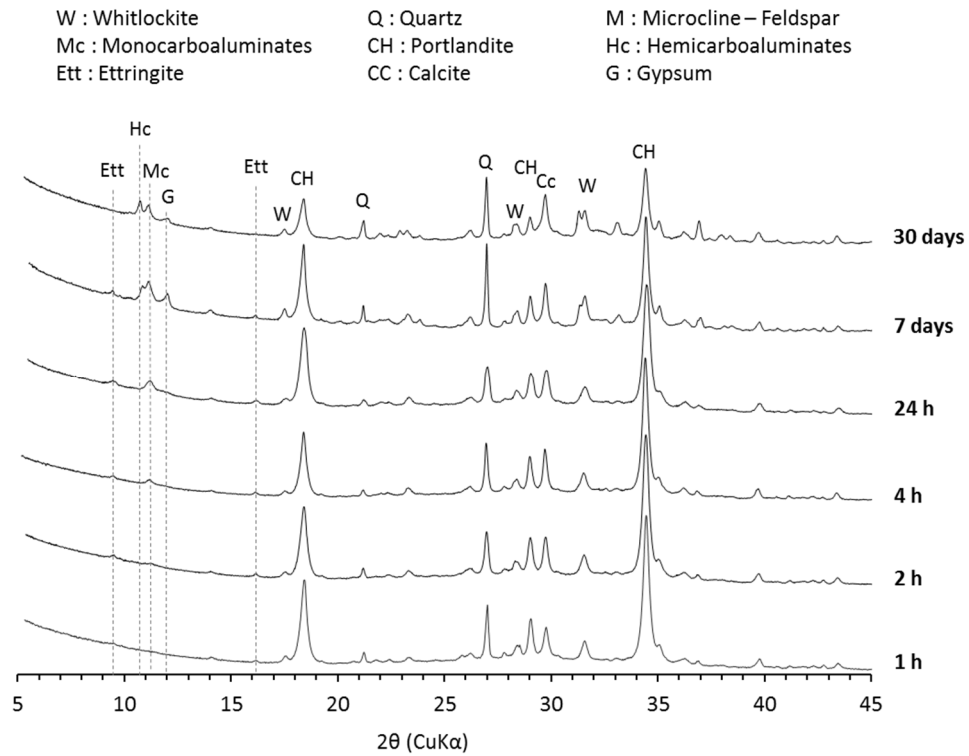


Figure 5.5 : XRD patterns of 50SSA50CH system at different hydration times.

Figure 5.5 depicts the X-ray diffractograms of the 50SSA50CH mixture at different ages of hydration. After two hours of hydration, the XRD patterns revealed the apparition of the characteristic peaks of monocarboaluminates ( $C_4\bar{A}CH_{11}$ ) and ettringite, respectively at 7.6 Å and 9.7 Å. The amounts of monocarboaluminates and ettringite increased while the portlandite peaks intensity decreased within the first hours of hydration. These results are in agreement with the fact that aluminium is the main element being introduced to the system upon the dissolution of SSA. At 7 days, besides the formation of gypsum due to the hydration of

anhydrite, a second peak appeared around 8.2 Å. This peak was attributed to the formation of hemicarboaluminates ( $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ ). The increase of its intensity with reaction time coincides with the decrease in the portlandite content. Similar observations were reported by [50,51], showing that the excess of portlandite in a mixture containing monocarboaluminates results in the formation of hemicarboaluminates. Furthermore, the diffraction patterns showed no sign of ettringite after 28 days although the presence of monocarboaluminates are reported to stabilise the AFt phase [52]. Instead the remaining hydration products were hemi- and monocarboaluminates, and gypsum.

## 5.5 INFLUENCE OF SSA ON CEMENT HYDRATION

### 5.5.1 Compressive strength and electrical resistivity

The influence of sewage sludge ashes on compressive strength ( $f'_c$ ) and electrical resistivity was investigated by comparing the behaviour of mortars containing 20% SSA (20SSA) to a control (OPC) and a 20% FA-blended (20FA) mortars. Figure 5.6 presents the measured compressive strength and resistivity of the produced mortars at 1, 2, 7, 28, 56, and 182 days of hydration. The compressive strength results of 20SSA showed a steep increase in the first days of hydration, that exceed both control and 20FA mortars. However, after 28 days of hydration, the strength of the control and 20FA surpassed the mortar containing SSA. On the other hand, the blended systems (20FA and 20SSA) show a higher resistivity than the control (respectively 5.5, 11.3 and 30.9 KΩ.cm for control, 20SSA and 20FA at 182 days). This is more likely related to a more refinement of the microstructure and pore distributions.

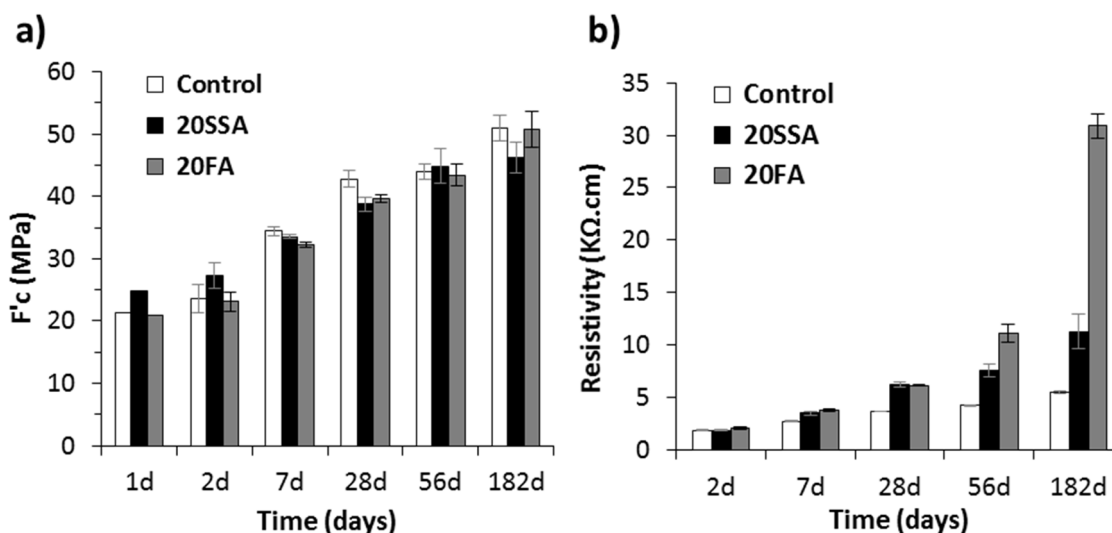


Figure 5.6 : a) Compressive strength,  $f'_c$  (MPa) and b) Electrical resistivity (kΩ.cm) of OPC, 20SSA and 20FA mortars.

## 5.5.2 Hydration kinetics and setting time

The heat evolution curves of the control and SSA-modified pastes, normalised to the amount of cement, are displayed in Figure 5.7. The pastes containing SSA can be clearly discerned as they show a second peak (around 20–30 hours of hydration) as opposed to the control (OPC) heat curve where only the main peak of hydration is observed. Steeper heat liberation is observed on the second peak in the pastes with higher SSA content, and thus the apparition of the second peak could be explained by the reactivity of the SSA inclusions. Furthermore, an extension of the acceleration period and a shift of the first heat peak maximum towards later ages has been observed on the heat curves when SSA is used. These results are consistent with the Vicat needle measurements (NF EN 196-3), showing the retardation effect of SSA. As shown in Figure 5.8, increasing SSA content led to a further delay in both the initial and final setting times compared to a control mortar. For a 30% SSA replacement, the initial setting was obtained 1:40 after the control while the setting time was increased by 2 hours, so a total delay of 3:40. Similar observation has been reported by previous studies [3,36,53].

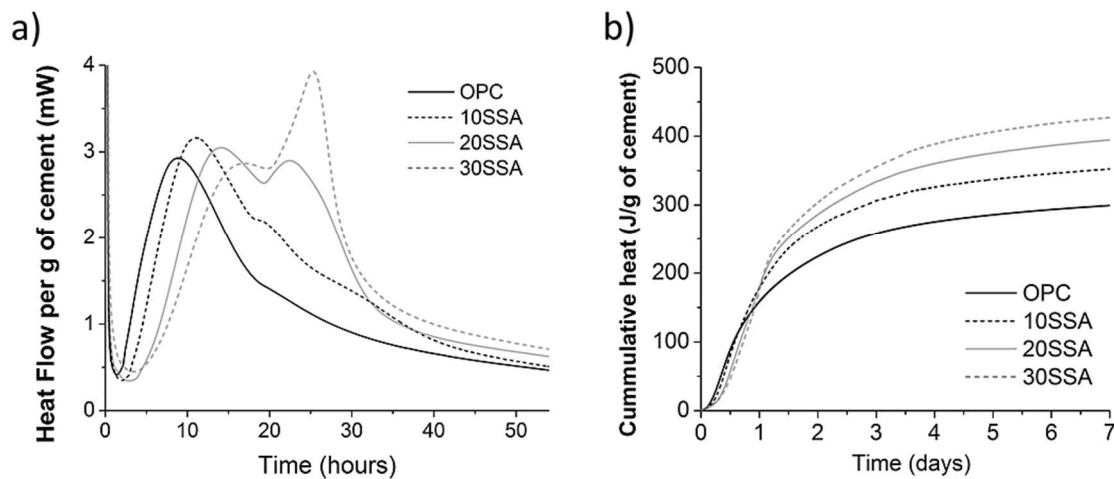


Figure 5.7 : Influence of the SSA substitution rate on the heat liberation: a) Heat flow and b) cumulative heat per g of cement

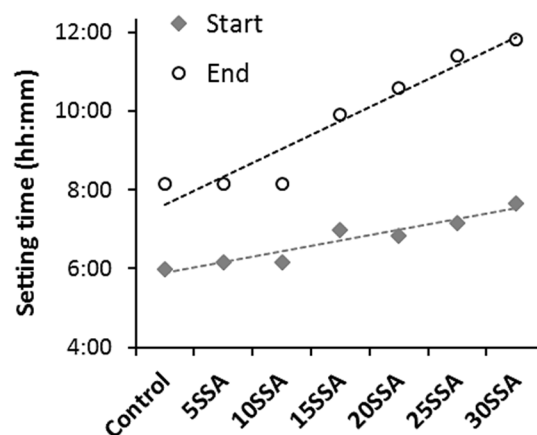


Figure 5.8 : Influence of SSA substitution rate on the setting time

The delay in the cement hydration and setting time when SSA is used could be explained by the presence of the orthophosphate ions ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), which are known to inhibit the growth of crystals [54]. In fact, several authors have reported the retarding effect of the orthophosphate on the cement hydration [55–57]. In the same manner that gypsum (particularly sulphates) slows down the reaction of  $\text{C}_3\text{A}$ , the adsorption of phosphates ions on the reactive sites of  $\text{C}_3\text{S}$  hinders its dissolution rate [54]. Furthermore, Benard et al. [58] have shown a discontinuity of the retarding effect above a pessimum phosphate concentration of 0.2 mol/L. This change of behaviour have been attributed to the precipitation of hydroxyapatite, due to the saturation of the silicate dissolution sites. However, the solubility of  $\text{P}_2\text{O}_5$  in SSA (see Table 5.4) is rather low, and thus the adsorption of phosphates ions on the different phases constituting the cementitious matrix is more likely than the formation of calcium phosphates compounds.

### 5.5.3 Clinker phases evolution

The degree of hydration of clinker as function of time is given in Figure 5.9, as measured by XRD-Rietveld refinement. Similarly to the calorimetry observations, the inclusion of SSA seems to delay the hydration of cement at early age. For instance, only 57% of clinker has reacted in the 20SSA system whereas the cement dissolution was faster in the neat OPC system with over than 65% having reacted within the first day of hydration. Eventually, the cement hydration in SSA blended systems reaches similar degree of reaction as the control. Moreover, the influence of SSA on the individual clinker phases' hydration is summarized in Table 5.5. Upon the addition of SSA, the hydration of alite was slowed down, notably in the first days of hydration. The hydration of  $\text{C}_3\text{A}$ , on the other hand, seems also to be delayed but only marginally. In contrast, no discernible effect were observed on the belite and ferrite rates of hydration. The effect of SSA on the hydration of alite is probably related to the adsorption of the orthophosphates ions on its surface, as explained above.

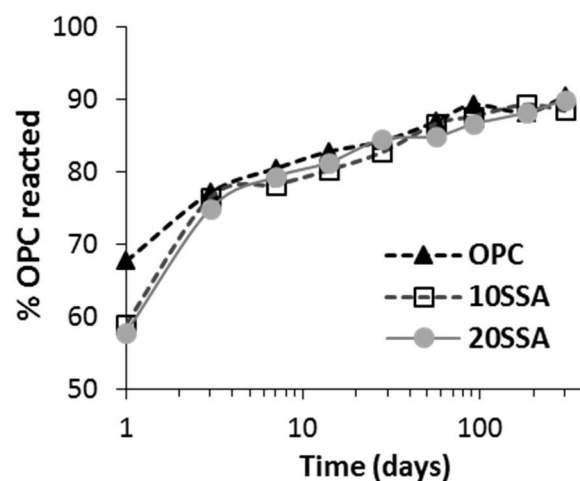


Figure 5.9 : Degree of the reaction of cement as measured by XRD-Rietveld refinement

Table 5.5 : Evolution of clinker phases as a function of hydration time. The value are normalised to the cement content (g per g of cement).

	Time (days)	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
<b>Anhydrous cement</b>	0	52.1	11.5	4.3	8.6
<b>OPC</b>	1	12.5	7.8	1.1	3.3
	3	6.4	7.4	0.8	2.8
	7	4.7	6.7	0.8	2.6
	14	3.6	6.5	0.6	2.4
	28	3.5	6.0	0.4	2.1
	56	2.4	4.9	0.5	2.2
	91	1.9	4.0	0.5	1.8
	182	2.2	4.1	0.5	2.1
	300	1.2	3.7	0.5	2.0
<b>10SSA</b>	1	19.1	6.6	2.0	3.6
	3	8.2	5.9	1.3	2.6
	7	7.3	5.5	1.2	2.6
	14	6.3	5.6	0.8	2.3
	28	5.8	4.6	0.8	2.0
	56	3.8	4.0	0.7	1.7
	91	3.2	3.8	0.6	1.9
	182	2.4	3.2	0.7	1.8
	300	2.7	3.6	0.7	1.7
<b>20SSA</b>	1	19.8	6.9	2.1	3.5
	3	9.1	6.4	1.1	2.6
	7	6.9	5.8	0.9	2.2
	14	6.0	5.7	0.6	2.0
	28	4.8	4.7	0.5	1.8
	56	4.8	4.3	0.8	1.7
	91	3.9	4.1	0.5	1.7
	182	3.0	3.9	0.4	1.7
	300	2.5	3.3	0.3	1.5

#### 5.5.4 Portlandite consumption

The replacement of cement by SSA leads to the formation of lesser amount of portlandite, which is even lower when normalised back to the mass of cement. Figure 5.10(a) shows the evolution of the portlandite content normalised to cement content, as measured by the tangent method from the DTG curves (derivative of the thermogravimetric curve) [59]. Furthermore, the consumption of portlandite per g of SSA, calculated by subtracting the expected amount of CH produced by each g neat OPC, is given in Figure 5.10(b). The results show that the increase of SSA substitution rate results in the decrease of portlandite content

(0.13 vs. 0.10 g per g of cement for 10SSA vs. 20SSA at 300 days). However, the reactivity of SSA seems to be higher in the 10SSA with 0.42 g of CH consumed by g of SSA compared to 0.29 g of CH per g of SSA in the 20SSA mix. Additionally, the majority of CH is consumed within the first days while no significant change occurs at later age (56 days and onwards), particularly for 20SSA mix. This might be related to the type and/or the amounts of the hydrates which will be discussed subsequently. It is worth mentioning the amount of CH measured by XRD-Rietveld are in line with the TGA results (+/- 1 wt.%).

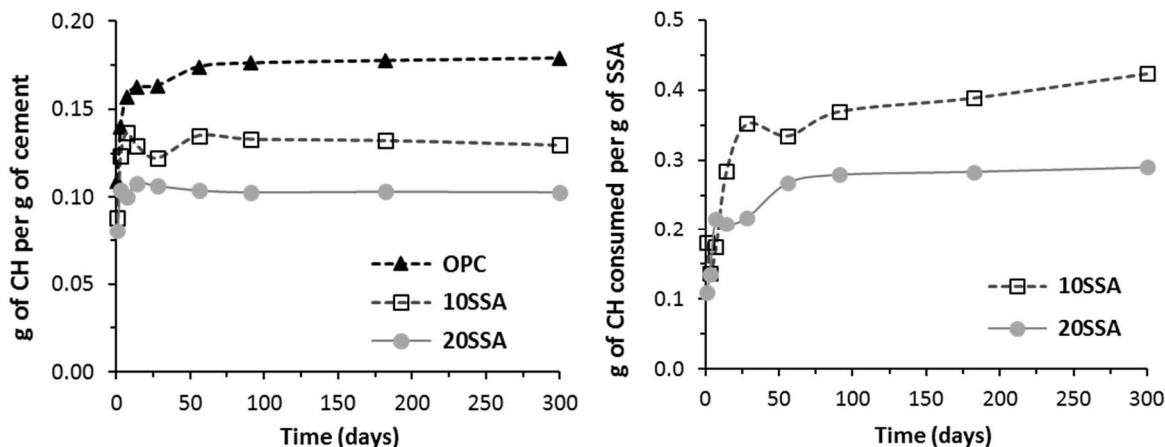


Figure 5.10 : a) Evolution of the amount of calcium hydroxide (CH) per g of cement and b) Evolution of CH consumed by the reaction in SSA in blended systems (g per g)

### 5.5.5 AFm and AFt phases

Figure 5.11 presents normalised  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the OPC, 10SSA and 20SSA systems hydrated for 7, 28, and 300 days. The spectra yield three distinguishable resonances between 100-50 ppm over the spectral range for the Al(IV) (i.e. Al in tetrahedral coordination). The observed peaks with centers at  $\approx 81$  ppm and  $\approx 70$  ppm are respectively assigned to Al substituting for Si in the alite/betite and the C-S-H phase [52,60,61]. On the other hand, the broadened signal with low intensity at about 58 ppm, appearing only in the blended systems, is attributed to the contribution of SSA. It is worth mentioning that the Al incorporation in C-S-H increases with the SSA inclusion and with reaction time. Moreover, the SSA displays another peak around 39 ppm, which intensity decreases for higher curing time. At lower frequencies, the chemical shift region for Al in octahedral coordination (from -10 to 20 ppm) shows three peaks which are attributed to the presence of (i) ettringite at  $\approx 13.5$  ppm, (ii) AFm phases at  $\approx 9.8$  ppm and finally (iii) unknown "Third Aluminate Hydrate" at about 5 ppm [62–64]. Even though the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra show clearly an increase in the AFm content in the SSA-blended systems, the fine distinction between the different AFm phases is not possible [52,60,65]. In fact, the monosulfoaluminates, hemi- and monocarboaluminates have very similar chemical shift and quadrupole coupling parameters, and thus their contribution cannot be deconvoluted using the  $^{27}\text{Al}$  RMN spectra alone. Therefore, the occurrence of the AFm phases in SSA-modified pastes was further investigated using XRD.

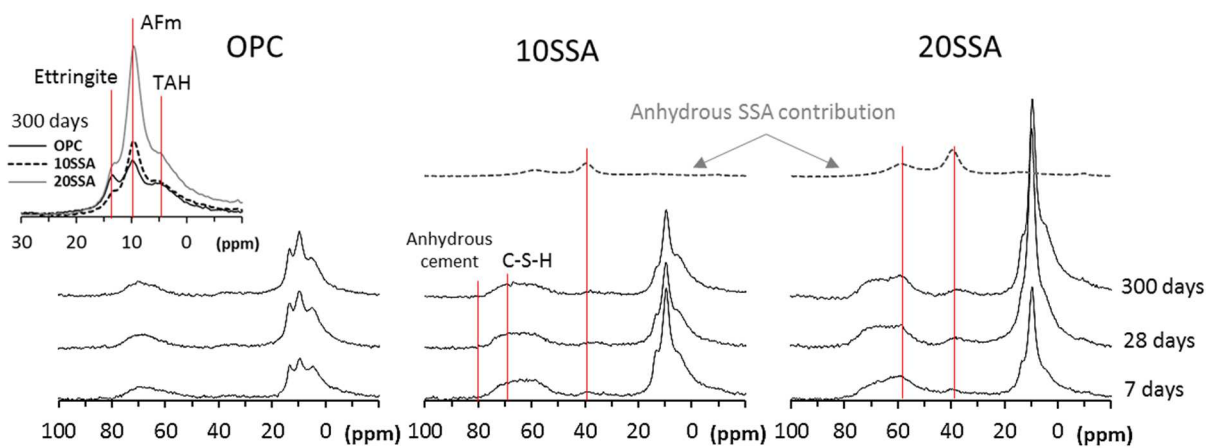


Figure 5.11 :  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of hydrated OPC, 10SSA and 20SSA for 7, 28 and 300 days. In the upper left corner,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra over a (-10)–30 ppm range, used to compare the ettringite and AFm phases contents in the 300-days hydrated systems

Figure 5.12 displays details of the XRD diffractograms of hydrated OPC and 20SSA systems for 1, 7, 28 and 300 days. The patterns are compared over an angular range of  $8\text{--}12^\circ 2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), which allows the distinction between the various AFm phases. Overall, the identified crystalline phases are ettringite and monocarboaluminates, which are common to both OPC and 20SSA. Moreover, a low intensity reflection of the hemicarboaluminates is detected in the 300 days hydrated 20SSA sample. Quantitatively, the amounts of ettringite and monocarboaluminates in the blended system are higher than the OPC systems after 300 days of hydration (respectively 10.9 and 11.0 vs. 8.2 and 2.8 g per g of cement). As aforementioned, this could be explained by the aluminium content in the SSA and the initial presence of limestone in cement. Indeed, the ettringite, formed during the reaction between  $\text{C}_3\text{A}$  and calcium sulphates, might convert to monosulfoaluminates ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) upon the depletion of free sulphate and/or the continuing supply of Al to the system. Furthermore, in presence of calcite, the  $\text{SO}_4^{2-}$  in the interlayer of monosulfates are substituted by  $\text{CO}_3^{2-}$ , which leads to the formation of calcium carboaluminates hydrates [50,52,66,67]. Additionally, these observations are in line with the  $^{27}\text{Al}$  RMN results, showing the decrease of SSA signal at about 39 ppm (i.e. dissolution of aluminium in SSA).

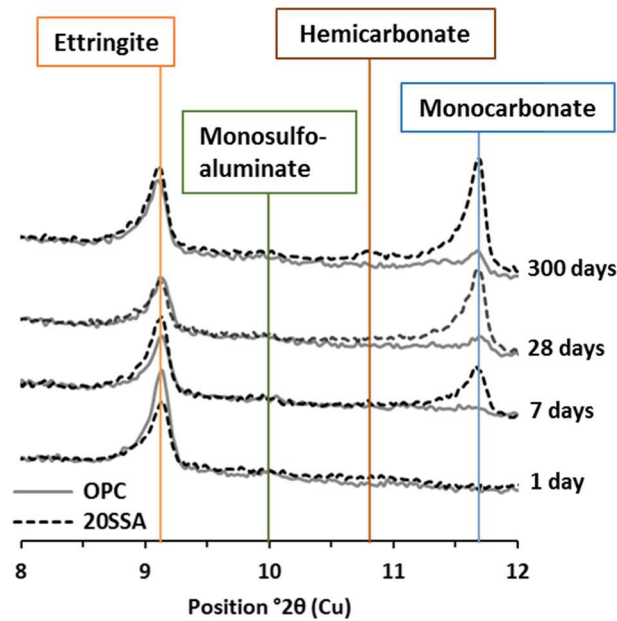


Figure 5.12 : Diffraction patterns of hydrated Portland cement (OPC, full grey line) and modified cement with 20 wt.% sewage sludge ash (20SSA, dotted line) at 1, 7, 28 and 300 days of hydration. The diffractograms are compared in an angular window of 8–12° 2 $\theta$  (CuK $\alpha$ ), which allows the identification of AFm and AFt phases.

### 5.5.6 Chemically bound water content

The non-evaporable water content is typically used to assess the degree of reaction of the plain Portland cements [59,68,69]. However, the interpretation of the bound water becomes more complicated when the SCMs are incorporated in the pastes. This comes down to the fact that SCMs and clinker phases reaction occurs simultaneously, which makes it a difficult task to separate the contribution of each material in the measured bound water. In this study, the non-evaporable water content of SSA-modified pastes was contrasted to a control in order to highlight the differences in hydration process between the binders. Therefore, the bound water was measured by thermogravimetric (mass loss at 1000 °C without the carbonates contributions) and the results are normalised to cement content of the systems. To accurately determine the amount of bound water, the sample was prepared as follows: the hardened pastes were ground then immersed in isopropanol for 15 min to replace the unbound water in the capillary pores, the isopropanol was then removed by diethyl ether and the powders were subsequently subject to short vacuum drying to remove the residual solvents.



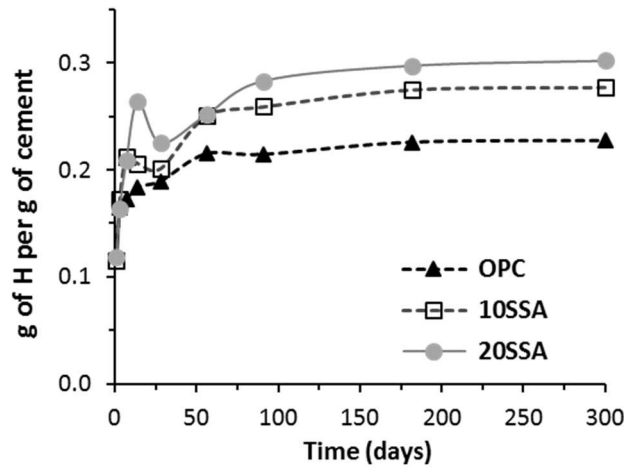


Figure 5.13 : Evolution of bound water content per g of cement as a function of time.

Overall, the SSA blends have a slightly higher amount of bound water per g of binder. However, the differences are more significant when the non-evaporable is reported to the cement content, as shown in Figure 5.13. It could be explained by the different type of product formed during the hydration (e.g. monocarboaluminates). Furthermore, the SSA modified systems shows a loss in the bound water between 7 and 56 days. More interestingly, this loss coincides with the dissolution of ettringite and the formation of the monocarboaluminates phase, as shown in Figure 5.14. The ettringite content decrease is probably related to the depletion of alumina during the formation of monocarboaluminates, which is considered as the most stable phase. However, the continuous supply of Al through the dissolution of SSA amorphous phase resulted in the precipitation of ettringite after 56 days, and thus the increase of bound water.

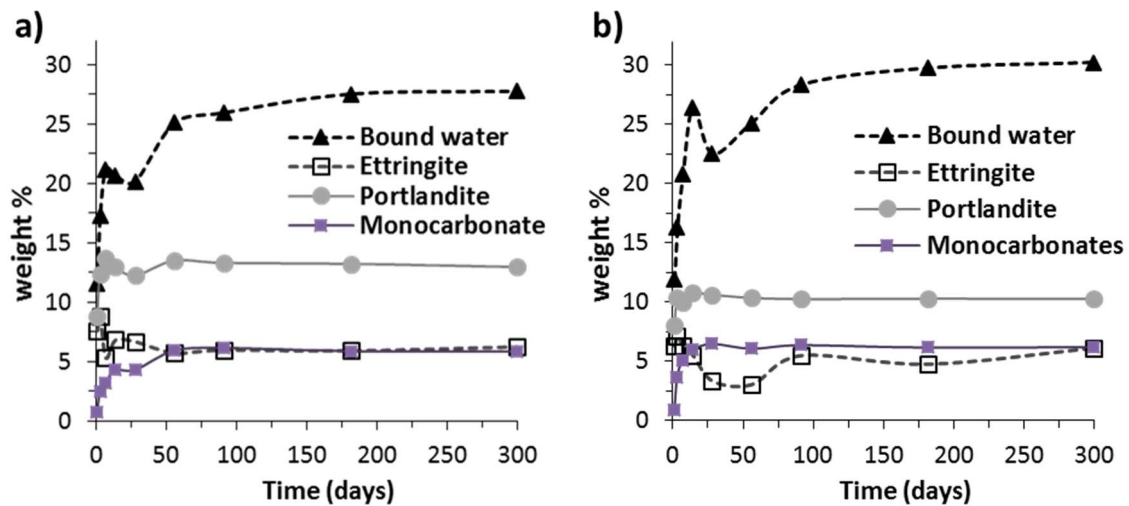


Figure 5.14 : Evolution of the main phase as a function of time in the systems a) 10SSA and b) 20SSA. The ettringite and monocarboaluminates are expressed in wt.% in hydrated sample, while the bound water and portlandite content are normalized to the cement content.

## 5.6 DISCUSSION

The partial replacement of cement by SSA results in a delay in the setting time of the cement paste (around 2 hours with 20 wt.% SSA). This could be explained by the slowdown of the  $C_3S$  hydration due to the adsorption of orthophosphate ions on the dissolution site of this phase. This assumption is confirmed by the XRD-Rietveld results, showing a retardation in the alite degree of reaction, particularly within the first days of hydration. Nonetheless, the overall hydration of cement seems unaffected at later age. Furthermore, the use of SSA leads to the apparition of a second peak on the heat flow curve. This heat liberation has been attributed to the formation of calcium aluminate hydrates due the continuous supply of aluminium to the system upon the dissolution of the amorphous phase of SSA. On the other hand, the majority phosphates in SSA are in form of whitlockite, a calcium phosphate mineral with a weak solubility [70], whereas the remaining amount (about 6.84 wt.%) is included in the amorphous phase. However, the dissolution of the amorphous  $P_2O_5$  is found to be very low, therefore the formation of hydroxyapatite (or other calcium phosphate compounds) is deemed unlikely.

The compressive strength of SSA cements surpass that of neat OPC at early age. This is because of the change in the phase assemblage, which is governed by the bulk composition of the system. Indeed, the SSA contains high amount of reactive aluminium, and thus the formation of AFt and AFm phases is promoted. As confirmed by the experimental results, the ettringite and AFm phases (notably monocarboaluminates) content in SSA blends is higher than in the neat OPC system. Therefore, these modifications in the hydration products lead to changes in the total volume of solid, and thus the mechanical and durability properties. These observations are in line with the thermodynamic simulation (see Figure 5.15), showing the formation of ettringite and monocarbonates, while the formation hemicarbonates instead of monocarbonates is calculated for higher replacement level. It should be noted that simulated phase assemblage here is based on the assumption that 90% of the cement has reacted whereas 50% of the amorphous phase of SSA has dissolved. Overall, the thermodynamic modelling agrees well with the experimental observations. It is also worth mentioning that the XRD patterns have revealed the simultaneous occurrence of AFt, hemi-, and monocarboaluminates in the 20SSA system at 300 days (see Figure 5.12) while the model did not predict the coexistence of these phases. This could be explained by the amount of SSA assumed to dissolve (i.e. alumina introduced to the system) and/or the amount of calcite available to react (i.e. the increase of  $CO_2$  promote the formation of hemicarboaluminates over the monocarbonates).

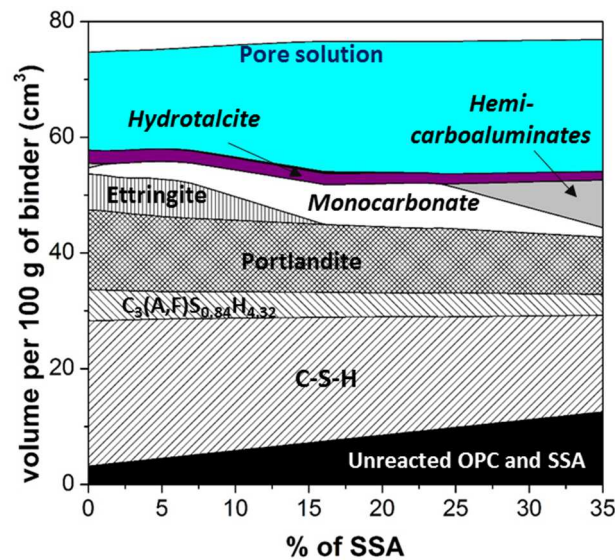


Figure 5.15 : Thermodynamic modelling of the phase assemblage as a function of the SSA addition. Only 50% of the SSA amorphous phase is assumed to react.

## 5.7 CONCLUSION

In this work, the influence of the partial replacement of cement by SSA on its hydration and the phase assemblage of the cementitious matrix is investigated. The following conclusions can be drawn according to the findings of this study:

- As evidenced by the calorimetry results, the inclusions of SSA delays to hydration of the cement, particularly the alite, due to the presence of orthophosphate ions.
- Even though the chemical and mineralogical composition of SSA appears to fluctuate significantly, only the amorphous phase seems to participate in the reaction.
- Being the most soluble element, aluminium is found to affect the amount of formed AFt and AFm phases, notably the monocarboaluminates. These experimental observations have been confirmed by thermodynamic modelling.
- The enhancement of the macro-scale properties of mortars can be explained by the changes in the solid volume, as a result of the formation of different hydrates.
- The fraction of phosphates mobilised into solution is considered insufficient to form calcium phosphates compounds.

Considering the reaction products and the macro-scale results, the use of SSA as a cement component is feasible. However, further studies are still require to extend the boundaries of knowledge concerning the long-term and durability aspects of SSA blended cements.

## REFERENCES

- [1] D. Fytli, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 116–140. doi:10.1016/J.RSER.2006.05.014.
- [2] C.J. Lynn, R.K. Dhir, G.S. Ghataora, R.P. West, Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 767–779. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122.
- [3] M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres, Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1278–1289. doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.003.
- [4] Y.J. Park, S.O. Moon, J. Heo, Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, *Ceram. Int.* (2003). doi:10.1016/S0272-8842(02)00109-8.
- [5] S. Suzuki, M. Tanaka, T. Kaneko, Glass-ceramic from sewage sludge ash, *J. Mater. Sci.* (1997). doi:10.1023/A:1018584202392.
- [6] Y.Q. Gan, Y.X. Wang, Y.L. Guo, Preparation of ceramic tile from sewage sludge pyrolysis ash, *Proc. Int. Symp. Water Resour. Urban Environ.* (2003).
- [7] M. Kosior-Kazberuk, Application of SSA as partial replacement of aggregate in concrete, *Polish J. Environ. Stud.* 20 (2011) 365–370.
- [8] I.-J. Chiou, K.-S. Wang, C.-H. Chen, Y.-T. Lin, Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash, *Waste Manag.* 26 (2006) 1453–1461. doi:10.1016/j.wasman.2005.11.024.
- [9] M.M. Al-Sharif, M.F. Attom, A geoenvironmental application of burned wastewater sludge ash in soil stabilization, *Environ. Earth Sci.* 71 (2014) 2453–2463. doi:10.1007/s12665-013-2645-z.
- [10] D.-F. Lin, C.-H. Weng, Use of Sewage Sludge Ash as Brick Material, *J. Environ. Eng.* (2002). doi:10.1061/(asce)0733-9372(2001)127:10(922).
- [11] S. Donatello, C.R. Cheeseman, Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review, *Waste Manag.* (2013). doi:10.1016/j.wasman.2013.05.024.
- [12] M. Anderson, R.G. Skerratt, J.P. Thomas, S.D. Clay, Case study involving using fluidised bed incinerator sludge ash as a partial clay substitute in brick manufacture, *Water Sci. Technol.* (1996). doi:10.1016/0273-1223(96)00618-X.
- [13] E.J. Trauner, Sludge Ash Bricks Fired to above and below Ash-Vitrifying Temperature, *J. Environ. Eng.* (2006). doi:10.1061/(asce)0733-9372(1993)119:3(506).
- [14] C.J. Lynn, R.K. Dhir, G.S. Ghataora, Sewage sludge ash characteristics and potential for use in bricks, tiles and glass ceramics, *Water Sci. Technol.* (2016). doi:10.2166/wst.2016.040.
- [15] M. Anderson, R.G. Skerratt, Variability study of incinerated sewage sludge ash in relation to future use in ceramic brick manufacture, *Br. Ceram. Trans.* 102 (2003) 109–113. doi:10.1179/096797803225001614.
- [16] D.F. Lin, W.C. Chang, C. Yuan, H.L. Luo, Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge, *Waste Manag.* (2008). doi:10.1016/j.wasman.2007.01.018.
- [17] D.F. Lin, H.L. Luo, Y.N. Sheen, Glazed tiles manufactured from incinerated sewage sludge ash and clay, *J. Air Waste Manag. Assoc.* (2005). doi:10.1080/10473289.2005.10464614.
- [18] J. Monzó, J. Payá, M. Borrachero, E. Peris-Mora, Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 87–94. doi:10.1016/S0008-8846(98)00177-X.
- [19] Z. Chen, C.S. Poon, Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on

- cement hydration and properties of cement mortars, *Constr. Build. Mater.* 154 (2017) 791–803. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.08.003.
- [20] F. Baeza, J. Payá, O. Galao, J.M. Saval, P. Garcés, Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 645–653. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.05.089.
  - [21] P. Garcés, M. Pérez Carrión, E. García-Alcocel, J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash, *Waste Manag.* 28 (2008) 2495–2502. doi:10.1016/j.wasman.2008.02.019.
  - [22] F. Frohard, Durability of green concretes: impact of alternative cementitious materials on the corrosion of steel in reinforced concrete, PhD thesis of Paris-Est University, 2014.
  - [23] T.D. Dyer, J.E. Halliday, R.K. Dhir, J.E. Halliday, R.K. Dhir, Hydration Chemistry of Sewage Sludge Ash Used as a Cement Component, 2011. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000221.
  - [24] P.-Y. Mahieux, J.-E. Aubert, M. Cyr, M. Coutand, B. Husson, Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes – Contribution of the Rietveld method, *Waste Manag.* 30 (2010) 378–388. doi:10.1016/J.WASMAN.2009.10.023.
  - [25] M. Willems, B. Pedersen, S.S. Jørgensen, Composition and Reactivity of Ash from Sewage Sludge, *Ambio.* 5 (1976) 32–35. doi:10.2307/4312161.
  - [26] S. Nanzer, A. Oberson, T. Huthwelker, U. Eggenberger, E. Frossard, The Molecular Environment of Phosphorus in Sewage Sludge Ash: Implications for Bioavailability, *J. Environ. Qual.* 43 (2014) 1050. doi:10.2134/jeq2013.05.0202.
  - [27] A. Ohbuchi, J. Sakamoto, M. Kitano, T. Nakamura, X-ray fluorescence analysis of sludge ash from sewage disposal plant, *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 544–550. doi:10.1002/xrs.1085.
  - [28] C. Adam, B. Peplinski, M. Michaelis, G. Kley, F.-G. Simon, Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery, *Waste Manag.* 29 (2009) 1122–1128. doi:10.1016/j.wasman.2008.09.011.
  - [29] ASTM C150 / C150M-18, Standard Specification for Portland Cement, 2018. doi:10.1520/C0150\_C0150M-18.
  - [30] L.C. Morais, J. Dweck, E.M. Gonçalves, P.M. Büchler, An experimental study of sewage sludge incineration, *Environ. Technol.* 27 (2006) 1047–1051. doi:10.1080/09593332708618718.
  - [31] J.-H. Tay, K.-Y. Show, Utilization of municipal wastewater sludge as building and construction materials, *Resour. Conserv. Recycl.* 6 (1992) 191–204. doi:10.1016/0921-3449(92)90030-6.
  - [32] K.-L. Lin, C.-Y. Lin, Hydration Properties of Eco-Cement Pastes from Waste Sludge Ash Clinkers, *J. Air Waste Manag. Assoc. J. J. Air Waste Manag. Assoc.* 5412 (2004) 1096–2247. doi:10.1080/10473289.2004.10471011.
  - [33] C. Schaum, P. Cornel, N. Jardin, Phosphorus recovery from sewage sludge ash—a wet chemical approach, *Proceeding IWA Conf. ....* (2007) 583–590. [http://www.sswm.info/sites/default/files/reference\\_attachments/SCHAUM et al ny Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash.pdf](http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/SCHAUM%20et%20al%20ny%20Phosphorus%20Recovery%20from%20Sewage%20Sludge%20Ash.pdf).
  - [34] F.C. Chang, J.D. Lin, C.C. Tsai, K.S. Wang, Study on cement mortar and concrete made with sewage sludge ash, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 1689–1693. doi:10.2166/wst.2010.459.
  - [35] S. Donatello, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, EU landfill waste acceptance criteria and EU Hazardous Waste Directive compliance testing of incinerated sewage sludge ash, *Waste Manag.* 30 (2010) 63–71. doi:10.1016/j.wasman.2009.09.028.
  - [36] T.D. Dyer, J.E. Halliday, R.K. Dhir, Hydration Chemistry of Sewage Sludge Ash Used as a Cement

Component, *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (2011) 648–655. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000221.

- [37] A. Magdziarz, M. Wilk, M. Gajek, D. Nowak-Woźny, A. Kopia, I. Kalembe-Rec, J.A. Koziński, Properties of ash generated during sewage sludge combustion: A multifaceted analysis, *Energy*. 113 (2016) 85–94. doi:10.1016/j.energy.2016.07.029.
- [38] J.E. Halliday, M.R. Jones, T.D. Dyer, R.K. Dhir, Potential use of UK sewage sludge ash in cement-based concrete, *Proc. Inst. Civ. Eng. - Waste Resour. Manag.* 165 (2012) 57–66. doi:10.1680/warm.2012.165.2.57.
- [39] M. Franz, Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA), *Waste Manag.* 28 (2008) 1809–1818. doi:10.1016/j.wasman.2007.08.011.
- [40] K.L. Lin, W.C. Chang, D.F. Lin, H.L. Luo, M.C. Tsai, Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and different ash particle sizes on sludge ash–cement mortar, *J. Environ. Manage.* 88 (2008) 708–714. doi:10.1016/j.jenvman.2007.03.036.
- [41] A. Zidol, Durabilité en milieux agressifs des bétons incorporant la poudre de verre, Université de Sherbrooke, 2014.
- [42] D. Michaud, Bilan 2015 de la gestion des matières résiduelles au Québec Mot du président-directeur général, (n.d.). <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/bilan-gmr-2015.pdf> (accessed May 11, 2018).
- [43] D. Vouk, D. Nakic, M. Serdar, S. Donatello, C.R. Cheeseman, Evaluation of using sewage sludge ash in the cement industry: Case study of Zagreb, Croatia, in: *IWA Spec. Conf. Sludge Manag. Sludgetech*, 2017.
- [44] P. He, C.S. Poon, D.C.W. Tsang, Using incinerated sewage sludge ash to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC), *Constr. Build. Mater.* 147 (2017) 519–524. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.04.187.
- [45] Z. Chen, J.-S. Li, B.-J. Zhan, U. Sharma, C.S. Poon, Compressive strength and microstructural properties of dry-mixed geopolymer pastes synthesized from GGBS and sewage sludge ash, *Constr. Build. Mater.* 182 (2018) 597–607. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.06.159.
- [46] M. Oliva, F. Vargas, M. Lopez, Designing the incineration process for improving the cementitious performance of sewage sludge ash in Portland and blended cement systems, *J. Clean. Prod.* 223 (2019) 1029–1041. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2019.03.147.
- [47] D. Vouk, D. Nakic, N. Stirmer, C. Cheeseman, Influence of combustion temperature on the performance of sewage sludge ash as a supplementary cementitious material, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 20 (2018) 1458–1467. doi:10.1007/s10163-018-0707-8.
- [48] M. Liu, Y. Zhao, Y. Xiao, Z. Yu, Performance of cement pastes containing sewage sludge ash at elevated temperatures, *Constr. Build. Mater.* 211 (2019) 785–795. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.03.290.
- [49] G. Rutkowska, P. Wichowski, J. Fronczyk, M. Franus, M. Chalecki, Use of fly ashes from municipal sewage sludge combustion in production of ash concretes, *Constr. Build. Mater.* 188 (2018) 874–883. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.08.167.
- [50] K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 279–291. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014.
- [51] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2006.10.010.
- [52] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 848–860. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2008.01.002.

- [53] W. Piasta, M. Lukawska, The Effect of Sewage Sludge Ash on Properties of Cement Composites, *Procedia Eng.* 161 (2016) 1018–1024. doi:10.1016/j.proeng.2016.08.842.
- [54] K.L. Scrivener, A. Nonat, Hydration of cementitious materials, present and future, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 651–665. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.03.026.
- [55] P. Bénard, S. Garrault, A. Nonat, C. Cau-Dit-Coumes, Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1877–1883. doi:10.1016/J.JEUCERAMSOC.2004.06.017.
- [56] W. Ma, P.W. Brown, Effect of phosphate additions on the hydration of Portland cement, *Adv. Cem. Res.* 6 (1994) 1–12. doi:10.1680/adcr.1994.6.21.1.
- [57] C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry: Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 305–316. doi:10.1016/S0008-8846(02)00943-2.
- [58] P. Bénard, S. Garrault, A. Nonat, C. Cau-dit-Coumes, Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1137–1141. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2008.03.019.
- [59] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 2016. doi:10.7693/wl20150205.
- [60] J. Skibsted, H.J. Jakobsen, Characterization of the Calcium Silicate and Aluminate Phases in Anhydrous and Hydrated Portland Cements by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spectroscopy, in: *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Cem. Mater.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998: pp. 3–45. doi:10.1007/978-3-642-80432-8\_1.
- [61] G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick, The role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 18–29. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2005.03.002.
- [62] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 3–17. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2005.04.010.
- [63] M.R. Jones, D.E. Macphee, J.A. Chudek, G. Hunter, R. Lannegrand, R. Talero, S.N. Scrimgeour, Studies using  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of AFm and Aft phases and the formation of Friedel's salt, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 177–182. doi:10.1016/S0008-8846(02)00901-8.
- [64] S. Joseph, J. Skibsted, Ö. Cizer, A quantitative study of the C3A hydration, *Cem. Concr. Res.* 115 (2019) 145–159. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.10.017.
- [65] P. Faucon, T. Charpentier, D. Bertrandie, A. Nonat, J. Virlet, J.C. Petit, Characterization of calcium aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS NMR, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3726–3733.
- [66] H.-J. Kuzel, H. Pöllmann, Hydration of C3A in the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$ , *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 885–895. doi:10.1016/0008-8846(91)90183-I.
- [67] M. Heikal, H. El-Didamony, M.S. Morsy, Limestone-filled pozzolanic cement, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1827–1834. doi:10.1016/S0008-8846(00)00402-6.
- [68] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, M. Bertin, S. Pradelle, J. Vincent, Phase assemblage of cement pastes with SCM at different ages, *Constr. Build. Mater.* 224 (2019) 144–157. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.07.059.
- [69] I. Pane, W. Hansen, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1155–1164. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.027.

- [70] H.L. Jang, H.K. Lee, K. Jin, H.Y. Ahn, H.E. Lee, K.T. Nam, Phase transformation from hydroxyapatite to the secondary bone mineral, whitlockite, *J. Mater. Chem. B.* 3 (2015) 1342–1349. doi:10.1039/c4tb01793e.



# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

## CONCLUSIONS

Face à l'épuisement des ressources naturelles et la prise de conscience environnementale, l'industrie de la construction est aujourd'hui contrainte d'innover et de rechercher des alternatives au ciment Portland. L'utilisation de sous-produits, en tant qu'ajouts cimentaires, constitue une option intéressante pour répondre à ces enjeux environnementaux. Cependant, seuls quelques sous-produits sont utilisés dans un contexte normatif (approche prescriptive). Récemment, la possibilité d'appliquer une approche performantielle a permis l'émergence d'un grand nombre d'ajouts cimentaire alternatifs, parmi eux la poudre de verre (GP) et les cendres des boues de stations d'épuration calcinées (SSA). Que cela soit motivé par des intérêts environnementaux, économiques, techniques ou même logistiques, ces efforts permettent aux différents acteurs d'étoffer leur choix des matériaux.

Cette thèse s'inscrit dans cette dynamique et visait à vérifier le potentiel de la GP et des SSA en tant que constituants du béton pour remplacer en partie le ciment. Il ne s'agissait pas de développer un mélange optimal, mais plutôt de mettre en place une méthodologie scientifique pour comprendre les spécificités de chaque système, aspect qui doit permettre *in fine* d'atteindre l'optimum voulu. Plus spécifiquement, l'objectif principal était de *caractériser quantitativement l'évolution dans le temps de l'assemblage phasique des mélanges incorporant ces ajouts avec des taux de substitution présentant un intérêt pratique pour l'industrie*.

L'atteinte de cet objectif a nécessité la mise en œuvre de techniques expérimentales avancées en termes de caractérisation microstructurale, en particulier la diffraction aux rayons X (Rietveld-PONKCS) et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (SEM-QEDS) couplée à une analyse statistique. Ensuite, les résultats expérimentaux ont été vérifiés par une modélisation thermodynamique des différents systèmes étudiés. Les moyens adoptés ont permis de traiter plusieurs points, dont les principaux sont la cinétique et les mécanismes de réaction des ajouts, leur influence sur l'hydratation du ciment, la composition et l'agencement des hydrates formés. Parallèlement, des explications des comportements à l'échelle macroscopique (i.e. résultats des mesures de résistance mécanique et de résistivité électrique) ont été proposées en se basant sur les évolutions microscopiques observées. Un paramètre clé pour éclaircir ce lien macro/microscopique était de quantifier la réactivité des ajouts et leurs contributions aux hydrates formés.

De manière générale, les résultats montrent que la substitution partielle du ciment par la GP ou les SSA (à la hauteur de 20%) n'influence pas significativement les résistances mécaniques,

mais conduit toutefois à une microstructure hétérogène et complexe dépendamment du dosage en ajout. Les principaux résultats de la caractérisation multi-échelle peuvent être formulés comme suit :

- Différentes méthodes peuvent être utilisées pour suivre la cinétique de réaction des ajouts. La plupart de ces méthodes sont soumises à des limitations et ne sont pas nécessairement adaptées pour tous les ajouts actuellement utilisés et en cours de développement. Dans le cas de la poudre de verre, deux méthodes ont montré de bons résultats : la méthode Rietveld-PONKCS et la dissolution à l'acide. La première a l'avantage de, en plus de suivre la cinétique de réaction des ajouts amorphes, quantifier simultanément les autres phases minérales composant la matrice cimentaire. Une précision de 1,6 wt.% en moyenne et une exactitude supérieure à 1,5 wt.% ont été trouvées pour cette méthode.
- Grâce à sa surface spécifique élevée, la poudre de verre permet un plus grand contact entre la silice dissoute et le calcium en solution. Ceci permet la formation de C-S-H pouzzolaniques sur la circonférence des grains de GP. Cependant, la composition des C-S-H est très variable ( $0,8 < \text{Ca/Si} < 2,0$  et  $\text{Na/Si}$  allant jusqu'à 0,2) et dépend essentiellement du dosage en ajout. Dans les mélanges à haute teneur en GP, des auréoles de gel alcali-silice peuvent progressivement se former à la périphérie des particules de verre suite à la consommation totale de la chaux.
- Pour les systèmes cimentaires avec la poudre de verre, il a d'abord été montré que ce composé accélère l'hydratation du ciment par un double effet : physique (effet filler) et chimique (alcalins). La caractérisation multi-techniques et la modélisation thermodynamique entreprises ont confirmé la réactivité pouzzolanique de la GP. Dans les deux cas, expérimental et analytique, on observe une consommation de la portlandite avec la formation de C-S-H. La réaction de la GP induit alors une baisse du rapport du  $\text{Ca/Si}$  tandis que la majorité des alcalins mobilisés sont piégés dans les C-S-H. D'un point de vue macroscopique, ces différences des produits formés se traduisent par une densification de la matrice cimentaire et une augmentation de la résistivité électrique et donc vraisemblablement par une limitation du transport des agents agressifs au sein du matériau, par exemple les chlorures vis-à-vis du risque de corrosion des aciers dans les bétons armés.
- En ce qui concerne les SSA, leur réactivité est différente de la poudre de verre. D'une part, la présence des phosphates dans ces matériaux, quoique peu solubles pour précipiter des composés phosphatés, retarde l'hydratation du ciment, et plus particulièrement la dissolution de l'alite. Par ailleurs, la consommation de la portlandite, observée dans les systèmes incorporant les SSA, a été expliquée par la formation de monocarboaluminates. En effet, il a été montré que l'aluminium est l'élément le plus soluble et provient principalement de la phase amorphe de ces ajouts, aspect qui favorise la formation de phases AFm.
- Enfin, une étude de durabilité a été entamée et est toujours en cours pour évaluer le potentiel de la poudre de verre et des cendres des boues de stations d'épuration calcinées

vis-à-vis de trois causes de dégradation : l'attaque sulfatique externe (ASE), la formation d'ettringite différée (RSI) et la biodétérioration en présence d'H<sub>2</sub>S. Quelques résultats sont donnés dans l'annexe B. Il l'en ressort, d'après les premiers résultats macroscopiques, que la poudre de verre améliore fortement le comportement du béton vis-à-vis de ces trois dégradations. En effet, l'expansion des mortiers et bétons incorporant la GP était inférieure à celle d'un ciment résistant aux attaques sulfatiques. D'autre part, les SSA ont tendance à améliorer la sensibilité du mortier/béton vis-à-vis de l'ASE et la RSI, sans toutefois atteindre ou surpasser les performances d'un ciment spécial conçu pour ces conditions d'utilisation. Finalement, la biodétérioration en présence d'H<sub>2</sub>S a montré que les formulations incorporant les SSA sont les plus vulnérables face à cette attaque biochimique.

Dans l'ensemble, cette thèse a démontré que l'utilisation de la GP et des SSA en tant que remplacement partiel au ciment constitue une alternative pratique, économique et écologique. En effet, les résistances mécaniques, quoique provenant de matrices cimentaires fondamentalement différentes, sont similaires pour les formulations retenues. De plus, la poudre de verre a l'avantage d'améliorer de manière importante la durabilité des bétons vis-à-vis des dégradations étudiées.

## PERSPECTIVES

Si la méthodologie mise en place dans cette thèse permet une caractérisation assez complète des matrices cimentaires d'un point de vue (micro)chimique, des pistes d'améliorations sont toujours possibles. Premièrement, l'utilisation de la micro/nano-indentation pourrait enrichir cette étude en fournissant des informations sur les propriétés micromécaniques. En effet, une analyse statistique des propriétés micro-chimico-mécaniques serait un outil puissant pour distinguer les contributions de chaque phase à la résistance mécanique du matériau à l'échelle macroscopique. Deuxièmement, des améliorations supplémentaires du profil des C-S-H pourraient augmenter la précision de la méthode de PONKCS. Ceci permettrait, entre autres, de généraliser son application, même pour les ajouts cimentaires dont les réflexions de rayons X présentent un chevauchement avec celles des C-S-H. Troisièmement, la modélisation thermodynamique présente encore quelques limitations, dont la plus importante reste la stoechiométrie des C-S-H (plus spécifiquement l'inclusion des éléments mineurs). Toutefois, la flexibilité des modèles de C-S-H fait l'objet d'améliorations continues, notamment avec l'élargissement des bases de données thermodynamiques. Par conséquent, une montée en puissance de cette approche est à prévoir pour les prochaines années. Quatrièmement, la mesure de la quantité d'eau liée par les différentes phases hydratées n'a pas été approfondie dans cette étude. L'utilisation de la spectroscopie <sup>1</sup>H NMR ou les isothermes d'adsorption pourrait s'avérer enrichissante à ce niveau pour mieux comprendre les mécanismes d'hydratation des différents systèmes cimentaires. Cinquièmement, cette étude s'est intéressée à seulement deux ajouts (i.e. la poudre de verre et les cendres des boues d'épuration) avec une gamme limitée de remplacement du ciment. L'extension de cette liste en variant les paramètres

de formulation serait une suite logique. Pour ce faire, l'établissement d'un cadre plus générique de la démarche développée dans cette thèse peut être envisageable moyennement quelques ajustements des outils, en fonction de la composition chimique et des propriétés physiques des matériaux testés. Finalement, une étude de durabilité des mortiers/bétons dans des conditions faisant intervenir des espèces soufrées a été entamée, mais peut être complétée par l'évaluation des performances des matériaux de cette étude, ou d'autres, vis-à-vis d'autres dégradations (carbonatation, gel/dégel, chlorures, etc).

# ANNEXE A. MODELISATION

## THERMODYNAMIQUE

---

Pour étudier les mécanismes réactionnels des systèmes chimiques en général, plusieurs modèles ont été développés en se basant sur une approche thermodynamique. La modélisation thermodynamique de l'hydratation du ciment est intéressante, car d'une part, comme tout modèle, elle peut permettre de prédire des résultats qui pourraient être délicats ou fastidieux à obtenir expérimentalement ; et d'autre part, elle permet une caractérisation complète des systèmes multiphasiques, ce qui est difficile à réaliser expérimentalement (nécessité de techniques à sondes locales). L'assemblage des phases à l'équilibre peut être calculé à partir d'un simple bilan massique lorsque les informations sur la stabilité des phases sont disponibles ou bien par une modélisation thermodynamique lorsque les systèmes sont multiphasiques et plus complexes.

### Notions thermodynamiques

La thermodynamique en général étudie la variation de l'énergie, et en chimie elle est associée au réarrangement des atomes d'une configuration à une autre : c'est ce qu'on appelle une réaction chimique. Dans notre cas, on s'intéressera plus aux systèmes réactionnels ouverts (i.e. pâtes de ciment) dans le but de définir les conditions d'équilibre d'une réaction chimique et les phases présentes dans le système. Pour ceci, la première notion qui s'impose à connaître est le potentiel chimique.

#### *Potentiel chimique en fonction de l'enthalpie libre d'un système*

L'état thermodynamique d'un mélange de  $N$  constituants peut être décrit par les quatre fonctions d'états : l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'énergie libre  $F$  et l'enthalpie libre  $G$ . À chacun de ces quatre potentiels thermodynamiques sont associées des variables relatives aux conditions du système : La pression  $P$ , la température  $T$ , le volume  $V$  et l'entropie du mélange  $S$ . Le troisième terme de chaque fonction d'état est associé aux réactions internes entre les constituants  $N$  du système avec  $\mu_i$  et  $dn_i$  le potentiel chimique et la quantité en moles de l'élément  $i$ .

$$dU = -PdV + TdS + \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

$$dH = V dP + T dS + \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

$$dF = -P dV - S dT + \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

$$dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

Le potentiel chimique en tant que dérivée partielle d'un potentiel thermodynamique peut donc être déduit des relations précédentes :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_i \neq j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_i \neq j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_i \neq j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_i \neq j}$$

Il est à noter que le potentiel chimique a une dimension d'une énergie molaire donc il est souvent exprimé en joule par mole (J/mol). Il caractérise l'évolution des quantités des espèces chimiques.

Étant donné que les quatre écritures sont équivalentes, le potentiel chimique peut-être défini de diverses manières. Néanmoins, c'est la dernière écriture (en fonction de l'enthalpie libre G) qui est utilisée dans la thermochimie, car les réactions chimiques sont généralement étudiées à pression et/ou température constantes. Dans ce cas, en intégrant l'équation précédente, l'enthalpie reste reliée uniquement aux potentiels chimiques des espèces présentes dans le système :

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

### Potentiel chimique en fonction de l'activité d'une espèce

Dans le cas d'un mélange idéal, le potentiel chimique  $\mu_i$  de chaque constituant  $i$  dans le mélange réactionnel peut être exprimé en fonction du potentiel chimique  $\mu_i^0$  de ce constituant dans un état standard à la même température  $T$  que le mélange réactionnel et de l'activité  $a_i$  du constituant selon la relation :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$$

L'activité ionique permet d'exprimer les constantes d'équilibres en fonctions des interactions ioniques des constituants du système. Les activités des ions sont influencées par leurs concentrations et celles des autres ions présents dans la solution. Pour un solide, l'activité est égale à 1. D'autre part, pour les éléments dans la solution, l'activité diminue au fur à mesure que leurs concentrations augmentent. Cependant une correction s'impose lorsque la concentration ionique du constituant  $i$   $c_i > 0,1$  M puisque l'activité  $a_i$  n'est plus équivalente à la concentration de l'espèce chimique  $i$ . Dans ce cas, on parle d'électrolyte et l'activité est estimée à travers des formules comme celle de Davies, Debye-Huckel ou Pitzer. Ces formules

introduisent le coefficient d'activité  $\gamma_i$  (formule de Debye hückel modifiée pour des milieux faiblement dilués).

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

$$\log(\gamma_i) = -\frac{B \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + A \cdot \alpha_i \cdot \sqrt{I}} + bI$$

Avec  $\alpha_i$  et  $b$  sont deux un paramètre semi-empiriques qui dépendent de chaque ion (ces paramètres sont donnés soit individuellement à chaque ion dans l'équation de Truesdell-Jones ou commun pour toutes les espèces dans le cas de Helgeson).  $A$  et  $B$  sont des paramètres thermodynamiques dépendant de la température et du solvant,  $z_i$  la valence de l'ion et  $I$  la force ionique de la solution. Cette équation reste applicable pour des valeurs de force ionique allant jusqu'à 2.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

### *Passage de l'enthalpie libre à la loi d'action de masse*

La loi de masse est une équation dérivée des équations thermodynamiques, elle permet de définir l'équilibre d'un système réactionnel. On sait qu'une réaction continue à évoluer tant que son enthalpie libre  $\Delta_r G$  est négative. L'équilibre thermodynamique n'est atteint que lorsque la valeur de cette dernière devient nulle. Ainsi pour un système à température  $T$  et pression  $P$  constante, l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

La variation molaire  $dn_i$  de l'espèce  $i$  peut être formulée en fonction de l'avancement  $\xi$  e la réaction et du coefficient stœchiométrique  $\vartheta_i$  avec lequel le réactif  $i$  intervient dans la réaction considérée pour donner le produit  $j$  :

$$dn_i = \vartheta_i \cdot d\xi$$

Ainsi en combinant les deux équations précédentes, l'enthalpie libre du système peut s'exprimer comme suivant :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_{i=1}^N \vartheta_i \cdot \mu_i \\ &= \sum_{i=1}^N \vartheta_i \cdot \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^N \vartheta_i \cdot \ln(a_i) \\ &= \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln \left( \prod_{i=1}^N a_i^{\vartheta_i} \right) \end{aligned}$$

À l'équilibre, l'enthalpie libre du système est nulle et donc nous parvenons à l'équation suivante:

$$\Delta_r G^0 = RT \cdot \ln(K)$$

Avec K la constante d'équilibre qui est égale au quotient du produit des activités  $a_i$  des réactifs sur les produits et qui dépend de la pression et la température. En général, on prend la notation suivante :

$$Q = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad \text{avec } K = Q \text{ dans le cas particulier de l'équilibre}$$

## Principe des modèles thermodynamiques

À l'équilibre, le système a atteint un état stationnaire, dans lequel on n'observe pas de consommation nette et de formation d'espèces chimiques. En général, cet équilibre est traduit thermodynamiquement par une évolution nulle de l'enthalpie libre du système réactif. Dans ce cas de figure et pour des conditions de pression et température définies, une constante thermodynamique K est associée à chaque réaction. Cependant, dans un mélange multiphasique, l'échange de matière entre les différents réactifs pourra favoriser une réaction par rapport à une autre, impliquant un déplacement de l'équilibre, c'est-à-dire l'obtention d'un nouvel équilibre. Ce nouvel état d'équilibre peut conduire à l'apparition de réactions telles que la complexation, la dissolution ou encore la précipitation.

Dans les systèmes multiphasiques, comme c'est le cas de la pâte cimentaire, les réactions de dissolution et de précipitation peuvent être simultanées pour différentes espèces. Etant donné que le système tend systématiquement vers l'équilibre, il est donc possible de prédire son évolution à partir de sa composition initiale. Deux approches sont utilisées pour le calcul d'équilibre : l'approche de la loi d'action de masse (LMA) qui est une approche stœchiométrique et l'approche de minimisation d'énergie de Gibbs (GEM) (approche non stœchiométrique). La première se base sur la résolution des équations d'action de masse, c'est-à-dire les équations qui tiennent compte de l'état d'équilibre des réactions. La deuxième approche consiste à minimiser la fonction d'énergie de Gibbs du système, ce qui n'exige aucune relation stœchiométrique entre les espèces sous forme de réactions. Comme on l'a vu précédemment, les deux formulations mathématiques sont fondamentalement équivalentes, même si les algorithmes pour les résoudre sont très différents et chacune a ses propres avantages et inconvénients. De plus, l'équilibre reste supposé dans les deux cas, chose qui assure la non-violation des règles de phases.

L'approche LMA reste la plus utilisée pour les équilibres en milieux aqueux, elle est incorporée dans la majorité des solveurs géochimiques et les codes de transport réactifs [1]. Ceci est dû à plusieurs raisons qui incluent des facteurs historiques, la commodité, la simplicité et la disponibilité des données thermodynamiques (constantes d'équilibre des réactions K).



Toutefois, malgré sa popularité, l'approche de la loi d'action de masse présente des limites. Son principal inconvénient est relatif au fait que les équations de LMA sont applicables juste pour les espèces stables à l'équilibre (c'est-à-dire les espèces qui sont toujours présentes à l'équilibre, ce qui n'est pas toujours le cas pour des espèces gazeuses ou aqueuses). Par conséquent, les calculs de spéciation pour des systèmes multiphasiques sont difficiles à exécuter. Pour remédier à ce problème, les algorithmes d'action de masse utilisent des stratégies d'addition et soustraction pour éviter que le calcul n'implique pas des espèces instables. D'autre part, l'indice de saturation des minéraux purs est aussi utilisé pour savoir s'ils doivent être enlevés du calcul [1]. Leal et al. (2013) ont montré l'existence de complications numériques avec les algorithmes LMA lorsque toutes les phases sont considérées au début et que certaines d'entre elles sont absentes à l'équilibre pour s'assurer le respect de règle de phase de Gibbs.

En revanche, la méthode GEM est capable de résoudre des systèmes plus complexes (systèmes multiphasiques non idéaux) et permet de prédire la composition phasique à l'équilibre dans une opération. Les multiplicateurs de Lagrange implémentés dans les algorithmes de minimisation d'énergie de Gibbs sont capables de déterminer la stabilité des phases sans intervention de l'opérateur pour retirer ou ajouter une espèce de l'équilibre comme il est le cas dans les algorithmes de LMA. Étant donné que cette méthode nécessite une grande quantité de données d'entrée, en particulier les potentiels chimiques standards pour toutes les espèces pour chaque condition de température et pression, elle reste désavantagée par rapport à l'approche LMA en ce qui concerne les bases thermodynamiques. Cependant, une récente base de données spécifique au ciment (CEMDATA 14.01) a été développée à l'EMPA [2][3]. Elle contient des données calculées à partir d'examen expérimentaux tels que le produit de solubilité, l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie, l'entropie, la capacité calorifique et le volume moléculaire pour un certain nombre de phases de ciment. La base de données résultante couvre les hydrates couramment rencontrés dans les systèmes de ciment Portland dans la gamme de température 0-100 ° C, y compris les phases C-S-H, hydrogarnet, hydrotalcite, AFm et AFt et leurs solutions solides.

Par conséquent, on peut conclure que les deux méthodes ont des avantages comme des inconvénients. De plus, les résultats du calcul d'équilibre restent relativement comparables, et que ce soit avec une méthode ou avec l'autre, l'assemblage des phases doit être vérifié par des méthodes expérimentales qualitatives et quantitatives telles que l'ATG pour la portlandite/calcite, la DRX pour les phases cristallines et le MEB. En résumé, on peut dire que les algorithmes de LMA bénéficient de formulations plus simples, qui sont données en termes de constantes d'équilibre de réactions, mais qui manquent de généralité pour les systèmes chimiques multicomposants avec des phases non idéales. Les algorithmes GEM, quant à eux, peuvent gérer de façon inhérente des systèmes complexes et déterminer les phases stables à l'équilibre, mais nécessitent davantage de données thermodynamiques qui ne sont pas toujours immédiatement disponibles.

## Choix du modèle

Il est clair qu'il n'existe pas, ou du moins pas encore, un modèle parfait. Chacun de ces modèles précités répond essentiellement à des problématiques spécifiques pour chaque cas d'étude. Il est vrai que les modèles associés au développement de la microstructure restent les plus décrits dans la littérature. Cependant, quand il s'agit de ciments composés, ces modèles présentent énormément de limitations puisque le type d'hydrates ainsi que la cinétique de réaction, sans parler de l'effet de la solution interstitielle, sont différents d'un cas à l'autre. Étant donné que notre objectif principal est de trouver un outil dont la fonction principale est l'explication des phénomènes d'hydratation, les modèles thermodynamiques semblent le mieux répondre à nos intérêts de quantification des composés chimiques dans la matrice cimentaire incluant des additions alternatives (poudre de verre et cendres).

Parmi les modèles thermodynamiques, on a opté pour l'outil GEMSelektor vu la puissance relative de l'algorithme GEM à s'attaquer aux systèmes complexes ainsi que la disponibilité des données thermodynamiques liées aux matériaux cimentaires. La base thermodynamique utilisée (CEMData 14.01) est celle développée par B. Lothenbach et al. [4]. On s'est focalisé sur l'adaptation du modèle pour répondre au mieux à nos besoins. Une des limites du modèle, qui consiste à donner la composition chimique à l'état d'équilibre final seulement, a été contournée en le couplant avec un modèle semi-analytique de l'hydratation.

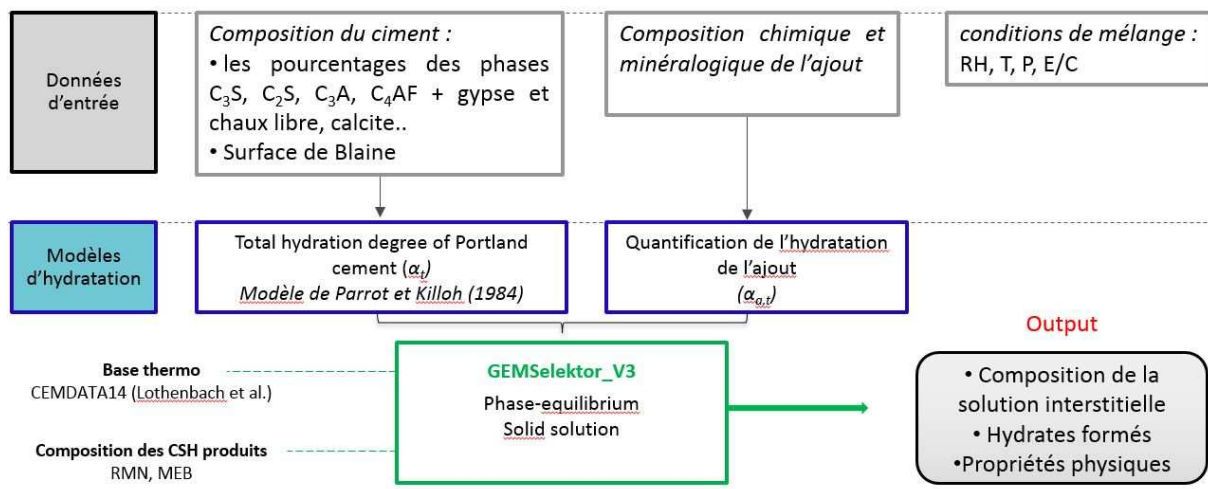


Figure A.1 : Schéma récapitulatif du fonctionnement du modèle thermodynamique choisi

Ainsi les données d'entrée globales du modèle sont :

- La composition chimique et minéralogique du ciment ainsi que l'ajout.
- La surface spécifique du ciment.
- Les paramètres du mélange : E/C, teneur en ciment, taux de remplacement de l'ajout, température, l'humidité relative et pression.

Ensuite, en passant par le modèle semi-analytique, nous pouvons obtenir des données intermédiaires, qui constituent par la suite des données d'entrée pour notre logiciel de modélisation thermodynamique tels que :

- Le taux d'hydratation des différentes phases du ciment en fonction de chaque pas de temps.
- Le taux de dissolution de l'ajout.

Il est à noter que ces données intermédiaires vont être calibrées grâce à des observations expérimentales pour minimiser l'erreur dans ce passage. Finalement, les données de sortie visées sont les suivantes :

- L'assemblage phasique de la matrice cimentaire notamment la teneur en hydrates tels que : la portlandite, C-S-H, ettringite, hydrotalcite...
- La composition de la solution interstitielle.
- Le retrait chimique.
- La porosité totale.
- L'eau libre.
- L'évolution de l'assemblage phasique en fonction du temps et du taux de remplacement.

## RÉFÉRENCES

- [1] A.M.M. Leal, D.A. Kulik, G. Kosakowski, M.O. Saar, Computational methods for reactive transport modeling: An extended law of mass-action, xLMA, method for multiphase equilibrium calculations, *Adv. Water Resour.* 96 (2016) 405–422. doi:10.1016/j.advwatres.2016.08.008.
- [2] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1379–1410. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.06.002.
- [3] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1–18. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.08.017.
- [4] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 209–226. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.001.



## ANNEXE B. DURABILITE

---

La durabilité des bétons est l'un des enjeux majeurs pour tous les intervenants dans le domaine du génie civil, des cimentiers aux maîtres d'ouvrages. En effet, chaque ouvrage doit résister à l'ensemble des agressions de l'environnement et des sollicitations (physiques, mécaniques et chimiques) auxquelles il est exposé pendant sa durée de vie, tout en satisfaisant les besoins de performance et d'esthétique pour lesquels il a été conçu.

Auparavant, la durabilité du béton était souvent associée à sa résistance, mais il s'est avéré qu'un béton résistant n'est pas forcément durable. Certes, la résistance du béton est un premier critère de qualité, mais qui doit être impérativement complété par d'autres clauses. Grâce à des spécifications normatives sur les paramètres de formulation (p.ex. le rapport eau sur ciment, la compacité, la nature et le dosage en ciment, l'enrobage minimal des armatures et la teneur maximale en chlorures dans le béton, etc.), il est désormais possible de définir des objectifs de durabilité en fonction des conditions d'exposition. Cependant, cette méthode prescriptive reste contraignante et présente parfois des spécifications contradictoires. Ceci a amené le secteur de la construction à envisager une approche fondée sur une obligation de résultats. L'application de cette approche permet de lever les limitations, quant aux formulations et au choix des matériaux, dans le but de concevoir des bétons de performances équivalentes.

Dans cette perspective, cette annexe s'intéresse à la durabilité des mortiers et/ou bétons, contenant de la poudre de verre (GP) ou des cendres des boues de STEP (SSA), exposés à trois altérations chimiques : l'attaque sulfatique interne, la formation différée d'ettringite et la biodétérioration en présence d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ). L'étude de ces dégradations est intéressante dans la mesure où elle permet l'évaluation de ces ajouts dans des applications réelles à savoir, les fondations en présence de sulfates dans les sols, la préfabrication et les bétons de masse pour lesquels des élévations de température importantes sont rencontrées, et finalement les réseaux d'assainissement. Les résultats présentés ici sont d'ordre macroscopique ; toutefois une étude multi-échelle est en cours pour expliquer les comportements observés et fera l'objet d'une future publication.

## ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE

L'attaque sulfatique externe (ASE) est initiée par la pénétration d'ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), dans le matériau poreux, suite à l'interaction avec une solution sulfatée environnante. Il s'ensuit alors la dissolution de la portlandite et la formation de composés à caractère expansif tels que le gypse, l'ettringite, et dans certains cas, la thaumasite [1–3]. Ces modifications microstructurales des produits d'hydratation sont traduites au niveau macroscopique par un gonflement, une augmentation de la porosité, une perte de résistance et une fissuration du béton. La sévérité de cette pathologie est conditionnée par plusieurs paramètres dont les plus critiques sont la température, l'humidité, le pH, la teneur en alumine du ciment, la concentration en sulfates et le cation associé [3–5].

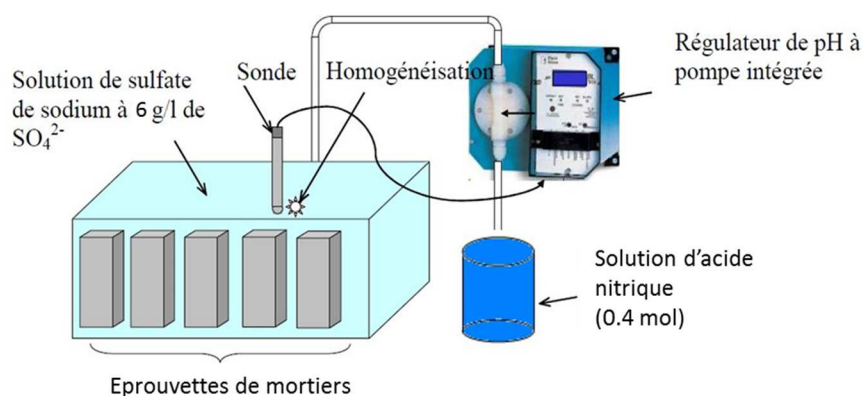


Figure B. 1 : Dispositif utilisé pour le test de l'attaque sulfatique des mortiers, adapté de [10]

Dans le cadre de cette étude, deux essais ont été employés pour mettre en évidence les comportements des ciments incorporant la poudre de verre (GP) et les cendres des boues de STEP calcinées (SSA). Le premier est basé sur la norme nord-américaine (ASTM C1012) qui propose l'immersion d'éprouvettes prismatiques (25x25x285 mm) dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 50 g/L. Cependant, cette concentration est nettement supérieure à celle retrouvée dans les milieux naturels (p. ex. 2,6 g/L pour l'eau de mer), aspect qui pourrait altérer les mécanismes de dégradation [4,6–8]. D'autre part, cet essai ne prend pas en compte le lessivage des ions calcium et la décalcification des C-S-H. En effet, la dissolution de la portlandite peut augmenter le pH de la solution d'immersion à 12-12,5 en quelques heures, limitant les phénomènes de lixiviation et par conséquent les modifications de la porosité au niveau de la zone dégradée. Dans ce sens, un deuxième essai a été adopté en s'inspirant de travaux précédents [3,9–11]. Cet essai consiste aussi à immerger les éprouvettes dans une solution avec des concentrations de 6 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tandis que le pH est maintenue à 7,5 tout le long de l'essai. Les solutions d'immersion sont renouvelés afin garder la même concentration en sulfates (Figure B. 1). Ainsi, le choix de cet essai avait pour but de rapprocher autant que possible des conditions réelles et de combler les limites du premier essai, à savoir l'absence de lixiviation due à une absence de

renouvellements de la solution et de régulation du pH, et une concentration élevée en sulfates [10].

## Résultats

Quatre formulations ont été testées vis-à-vis de l'attaque sulfatique externe : ciment Portland normal (OPC), ciment résistant aux sulfates (HS) et des ciments OPC substitués par la GP ou les SSA à la hauteur de 20% (20GP et 20SSA). Les résultats présentés consistent en un suivi macroscopique de l'élongation et de la masse des échantillons.

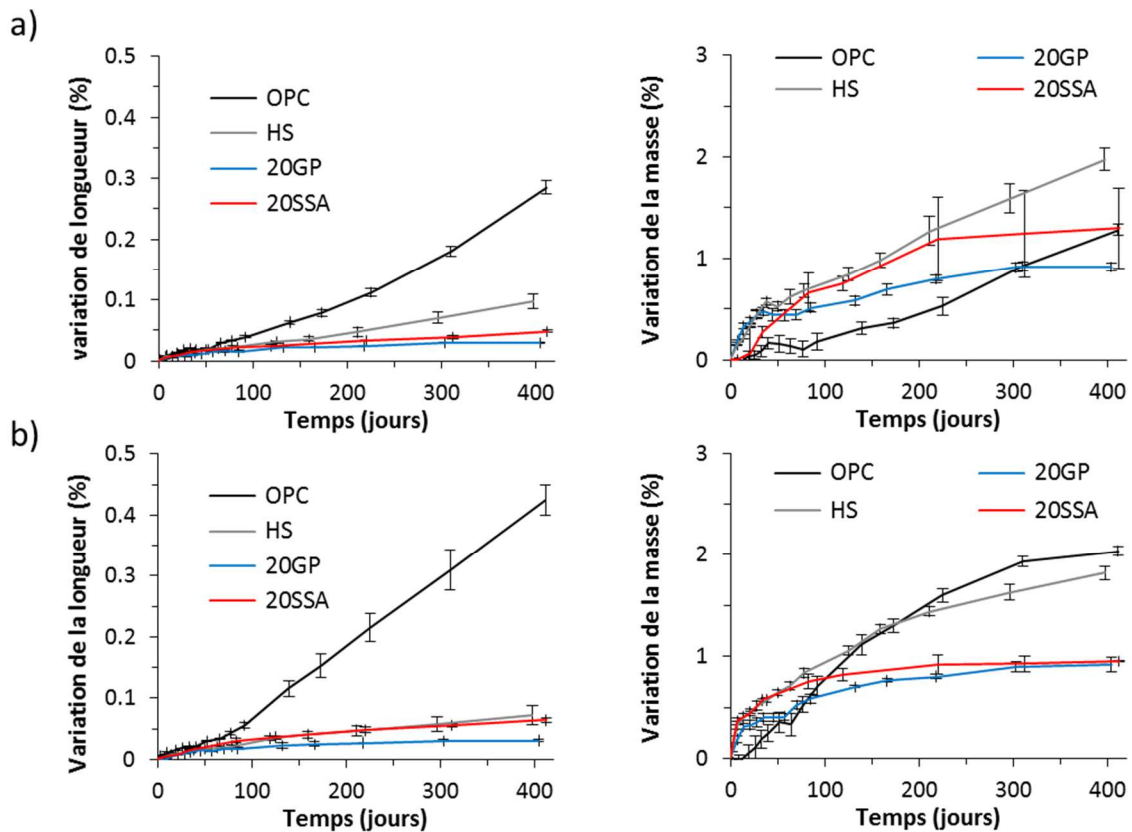


Figure B. 2 : Variation de la longueur et la masse des mortiers testés : (a) essai avec régulation de pH et renouvellement des solutions et (b) (a) essai ASTM C1012.

D'une manière générale, les résultats obtenus montrent une bonne résistance des mortiers composés dans les deux conditions testées (Figure B. 2). En effet, La variation de la longueur des échantillons contenant de la GP ou SSA est inférieure à celle du ciment HS (ciment référence). La réduction de la diffusion des ions chlorures générée par l'inclusion de ces deux ajouts [12,13] pourrait donc expliquer ce comportement. En effet, étant donné que dans ce type d'essai (par immersion) le principal mécanisme de pénétration des ions sulfates est la diffusion, la réduction de ce coefficient aurait un effet bénéfique sur la résistance vis-à-vis des sulfates. D'un autre côté, la consommation de la chaux, réactif potentiel lors de la formation du gypse et l'ettringite, agirait également sur la résistance chimique des liants [10].

## REACTION SULFATIQUE INTERNE

La réaction sulfatique interne (RSI) est une pathologie endogène qui atteint les bétons. Cette pathologie est souvent rencontrée dans les ouvrages en béton soumis à un environnement humide et ayant subis une élévation de température (préfabrication ou béton de masse,  $T > 65^{\circ}\text{C}$ ) [14]. Les dégradations macroscopiques observées dans ces bétons (gonflement, fissuration, chute de résistance, etc.) sont principalement liées à la formation différée d'ettringite dans un matériau déjà durci (à partir des sulfates présents initialement). Pour évaluer l'aptitude des formulations testées à résister à la formation différée d'ettringite, la méthode LPC66 a été suivie. Après le traitement thermique (élévation de température jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$ ), les échantillons subissent deux cycles séchage ( $T = 38^{\circ}\text{C}$  et humidité relative  $< 30\%$ ) et d'humidification (immersion dans l'eau à  $20^{\circ}\text{C}$ ), suivis d'une immersion définitive dans l'eau à  $20^{\circ}\text{C}$  pendant laquelle les mesures de gonflement sont réalisés [15]. Le Tableau B. 1 donne la formulation des éprouvettes cylindriques  $\varnothing 11 \times 22$  testées tandis que la Figure B. 3 donne le suivi réel des conditions subies par le béton (i.e. température et humidité).

Tableau B. 1 : Formulation des bétons

Matériau	Dosage $\text{kg/m}^3$
Liant	400
Sable (0/0,315)	130
Sable (0,315/1)	130
Sable (1/4)	450
Gravillon (4/8)	210
Gravillon (8/12,5)	570
Gravillon (12,5/20)	310
Eau total	190

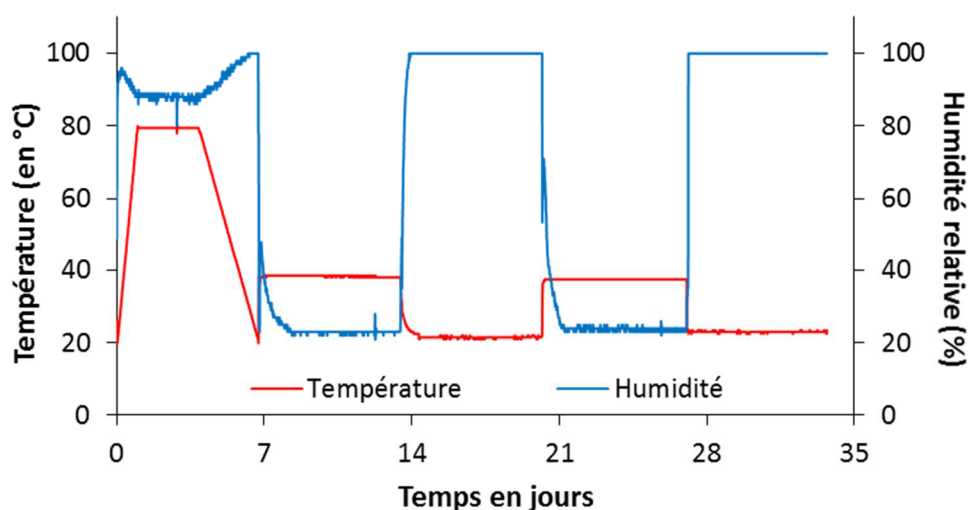


Figure B. 3 : Suivi réel de la température et l'humidité auxquels le béton est exposé juste après sa mise en place



## Résultats

Pour rappel, deux critères de conformité sont proposés pour mode opératoire LPC n°66, afin de qualifier un béton comme apte à l'emploi dans des conditions impliquant la RSI [15]:

### Critère 1 :

La déformation longitudinale moyenne de 3 éprouvettes est inférieure à 0,04% et aucune valeur individuelle ne dépasse 0,06% à l'échéance de 12 mois ; et la variation mensuelle de la déformation longitudinale moyenne de 3 éprouvettes mesurée à partir du 3ème mois est inférieure à 0,004%

### Critère 2 :

La déformation longitudinale individuelle des 3 éprouvettes est comprise entre 0,04% et 0,07% à l'échéance 12 mois. Il faut alors prolonger l'essai jusqu'au 15ème mois ; et la variation mensuelle de la déformation longitudinale moyenne de 3 éprouvettes mesurée à partir du 12ème mois est inférieure à 0,004% et la variation cumulée entre le 12ème et 15ème mois est inférieure à 0,006%.

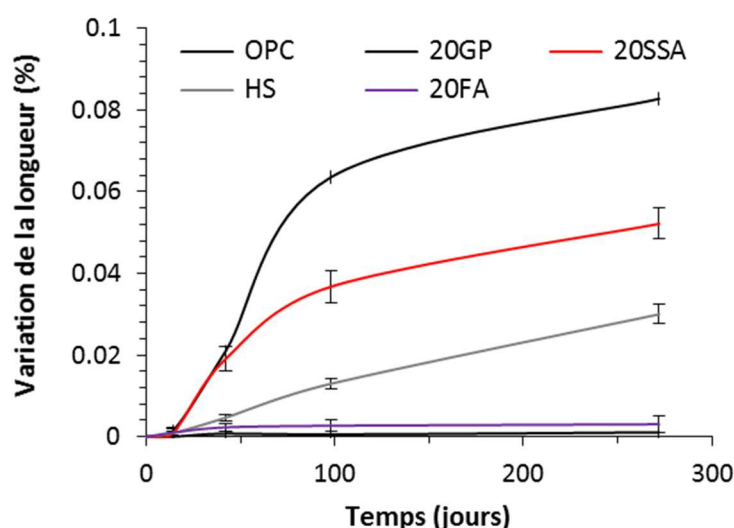


Figure B. 4 : Essai de réaction de sulfatique interne (expansion en %)

Les résultats d'expansion présentés dans la Figure B. 4 montrent déjà que les bétons OPC et 20SSA sont vulnérables à l'attaque sulfatique interne. En effet, l'expansion moyenne (3 éprouvettes par formulation) est supérieure au premier critère de conformité proposé par le guide LPC66. Ceci pourrait être expliqué par les fortes teneurs en sulfates et aluminés dans ces deux liants. A l'opposé, les formulations incorporant les cendres volantes et la poudre de verre ne présentent pas d'expansion significative (inférieure à 0,01% après 270 jours).

## BIODETERIORATION EN PRESENCE D'H<sub>2</sub>S

Plusieurs études antérieures ont démontré qu'une substitution partielle du ciment par la GP ou les SSA améliore la durabilité du béton, notamment vis-à-vis des agressions chimiques [12,13,16–18]. En effet, la finesse et la réactivité pouzzolanique de ces ajouts affinent la microstructure de la matrice cimentaire, réduisant ainsi la perméabilité du béton. Toutefois, les indicateurs de durabilité classiques ne permettent pas d'avoir une idée claire sur la résistance du béton face à la biodétérioration rencontrée dans les réseaux d'assainissement, où la présence de microorganismes provoque tout un processus de dégradation qui finit par affecter les propriétés du béton (Figure B.5).

### Mécanisme de biodétérioration

La présence de microorganismes dans les réseaux d'assainissement provoque tout un processus de détérioration qui finit par affecter les propriétés du béton. En effet, cet environnement présente un milieu favorable au développement de bactéries sulfato-réductrices (BSR) et sulfo-oxydantes (BSO), dont les mécanismes d'actions peuvent être décrits comme suivant :

- Les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) présents dans les eaux usées sont transformés en  $\text{H}_2\text{S}$  par des bactéries sulfato-réductrices. Cette étape se fait seulement lorsque les effluents stagnent et qu'il existe des zones où il n'y a plus d'oxygène puisque les bactéries sulfato-réductrices sont des bactéries anaérobies.
- L' $\text{H}_2\text{S}$  produit se volatilise et se dissout dans le film humide de la partie aérienne des canalisations. Cette étape conduit à la diminution progressive du pH de surface du béton de 13 à 9 environ.
- La baisse du pH va induire le développement de bactéries sulfo-oxydantes qui vont oxyder l' $\text{H}_2\text{S}$  en intermédiaires soufrés (soufre élémentaire,  $\text{S}_2\text{O}_3$ , etc.). L' $\text{H}_2\text{S}$  peut également être oxydé chimiquement en intermédiaires soufrés par contact avec l'oxygène. Lors de cette étape, le pH de surface du béton continue de décroître jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 5-6.
- La baisse du pH va induire le développement d'autres bactéries sulfo-oxydantes qui vont oxyder les intermédiaires soufrés chimiquement en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par contact avec l'oxygène. Lors de cette étape, le pH de surface du béton diminue progressivement de 5-6 jusqu'à 1-2 environ.
- Lorsque le pH de surface du béton est environ égal à 4, le béton est attaqué : la portlandite et les C-S-H sont dissous et une couche de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) est formée à la surface du matériau. Le biofilm produit en continu de l'acide sulfurique qui diffuse à travers cette couche et attaque progressivement le matériau sain (Figure B. 5).

Il est donc important de mettre en place des matériaux résistants à cette attaque à la fois chimique et biologique.

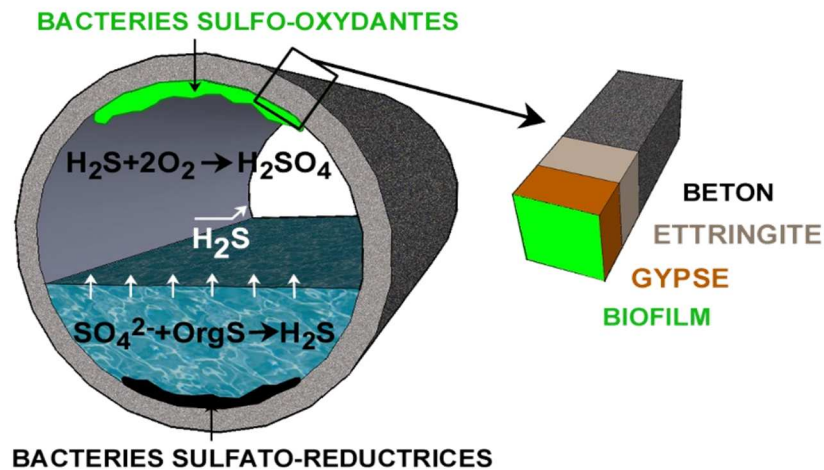


Figure B. 5 : Mécanisme de biodétérioration du béton en réseau d'assainissement [19]

## Principe de l'essai accéléré de biodétérioration

Des échantillons cubiques de 2x2x2 cm<sup>3</sup> de mortier sont placés dans une enceinte de biodégradation (Figure B. 6), recréant l'environnement d'un réseau d'assainissement en présence de boues activées et d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S). L'essai accéléré se fait sur plusieurs étapes (Figure B. 7) :

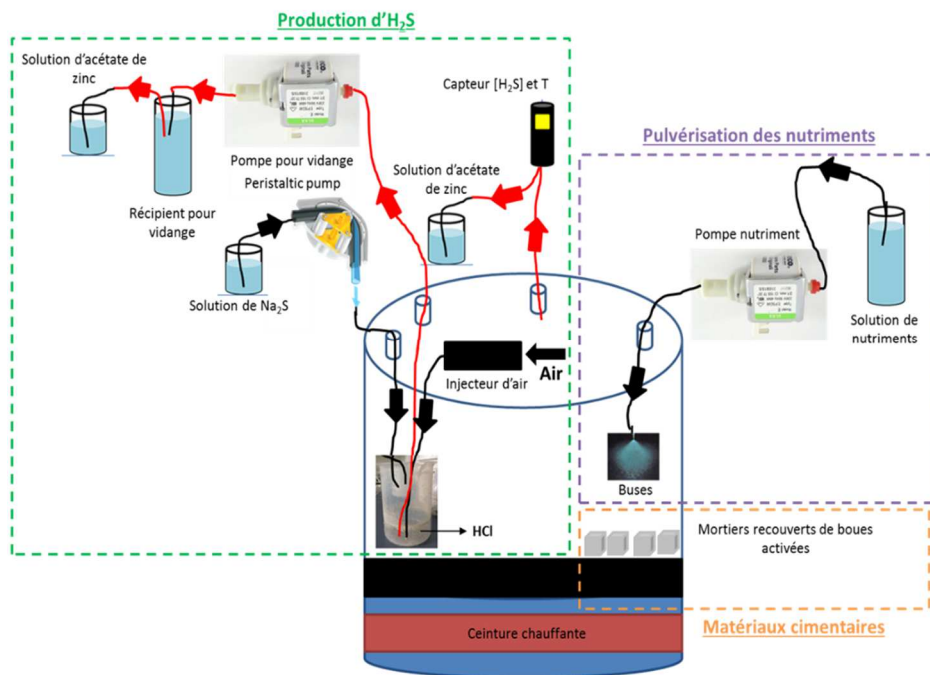


Figure B. 6 : Schéma de la cellule de biodétérioration

### Prétraitement abiotique des échantillons de mortiers à 100 ppm d'H<sub>2</sub>S

Les échantillons sont conservés à une concentration en H<sub>2</sub>S de 100 ppm pendant 14 jours afin d'abaisser leur pH de surface jusqu'à des valeurs permettant le développement des micro-organismes.

### Étalement de boues activées à la surface des échantillons

Après 14 jours de prétraitement, des boues activées sont étalées à la surface des échantillons à l'aide d'un pinceau. Les boues activées sont un mélange (liquide) qui permet l'apport d'un consortium de micro-organismes représentatifs de la population microbienne des réseaux d'assainissement.

### Traitement des échantillons à 30 ppm d'H<sub>2</sub>S

Les échantillons avec boues activées sont conservés dans l'enceinte de biodétérioration à 30 ppm d'H<sub>2</sub>S pendant 6 mois (selon le temps souhaité). Pendant cette étape, le pH de surface, la masse et la dimension des échantillons sont suivis. Le suivi du pH de surface est fait à l'aide de papier pH, la masse avec une balance (+/- 0,001) et la dimension avec un pied à coulisses.

### Analyse des échantillons

Après traitement, les échantillons sont analysés en plus du suivi de pH, de masse et de dimension. La perte de masse globale obtenue après sonication et une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées. La sonication dans un bain à ultrasons permet d'enlever la couche dégradée qui s'est formée sur l'échantillon et donc de mesurer la masse correspondante au béton sain. Le MEB permet de déterminer l'épaisseur de la couche de dégradation des échantillons et de faire une cartographie élémentaire (soufre, calcium, silice, etc.) de l'échantillon. Les mortiers sont alors résinés, sciés en coupe transversale avant d'être scannés. Ils sont ensuite métallisés et observés au MEB couplé à une sonde d'analyse dispersive pour la réalisation de cartographie des éléments.

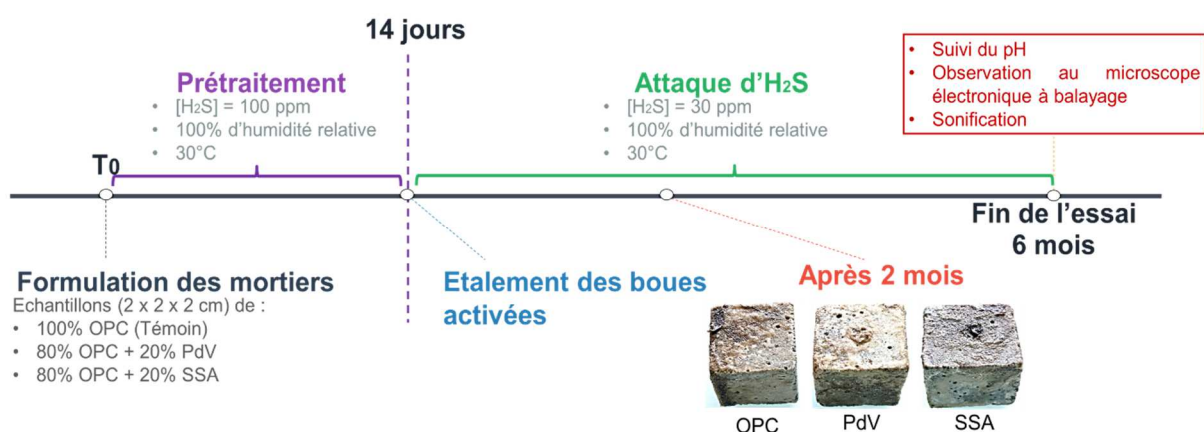


Figure B. 7 : Schémas détaillant les différentes échéances de l'essai de biodétérioration

## Résultats

Le suivi du pH de surface des mortiers montre que les trois mortiers suivent la même tendance comme le montre le Tableau B. 2. En effet, suite au prétraitement à l'H<sub>2</sub>S, le pH de surface est réduit jusqu'à des valeurs de l'ordre de 6. Enfin, après 6 mois en cellule de biodétérioration, le pH de surface obtenu est proche de 5.

Tableau B. 2 : Evolution du pH de surface des échantillons de mortier

Echantillon	Mortier sain	Mortier traité à l'H <sub>2</sub> S	Mortier dégradé après 5 mois
OPC	9.7–10	6.5–6.8	4.7–5.0
20GP	9.1–9.7	6.8	4.7–5.0
20SSA	9.4	5.6–5.9	4.0–4.6

Les coupes transversales scannées des mortiers sont présentées dans la Figure B. 8. Sur tous les scans, une couche de détérioration peut être observée. Les profondeurs de détériorations sont alors plus importantes pour le mortier SSA, où elles atteignent plusieurs millimètres (i.e. augmentation de la porosité conduisant à la pénétration de la résine époxy).

OPC



20GP



20SSA



Figure B. 8 : Coupe transversales des échantillons après 6 mois d'essai permettant la distinction de la profondeur dégradée.



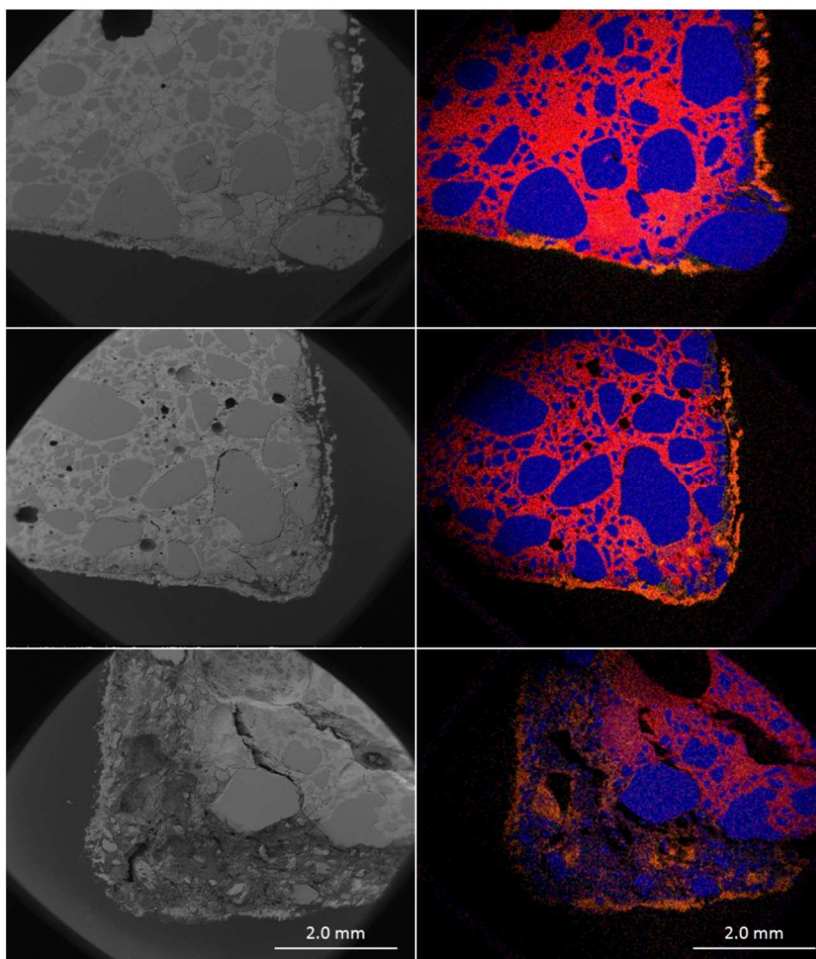


Figure B. 9 : (à gauche) Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (à droite) image composite des cartographies élémentaires (calcium en rouge, silice en bleu et soufre en jaune) des échantillons dégradés.

Les cartographies réalisées sur chaque mortier montrent que dans tous les cas, le soufre s'accumule sur les bords des échantillons. Cette accumulation conduit à la formation de gypse (visible en orange sur la Figure B. 9). De plus, ces cartographies confirment que le mortier 20SSA est le plus détérioré. Pour ce mortier, l'accumulation du soufre s'accompagne d'une décalcification du C-S-H et le décrochement des granulats.

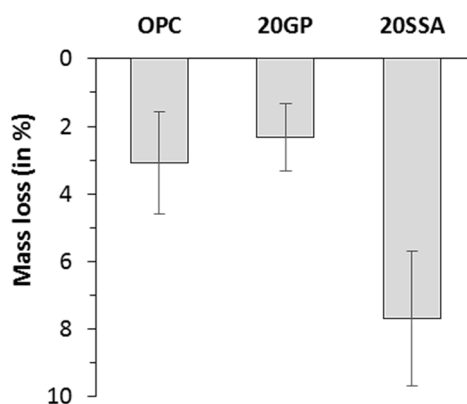


Figure B. 10 : Perte de masse après sonication des échantillons détériorés

La perte de masse globale obtenue après traitement aux ultrasons montre également la vulnérabilité des mortiers 20SSA à l'issue de six mois de conservation dans l'enceinte de biodétérioration. Seule la formulation 20GP permet de réduire la perte de masse dans de telles conditions par rapport à un OPC (Figure B. 10).

## CONCLUSION

Globalement, les résultats de durabilité vis-à-vis de l'attaque sulfatique interne (ASE), la formation différée d'ettringite (RSI) et la biodétérioration en présence d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) montrent que la poudre de verre améliore grandement les performances des mortiers et bétons. Les formulations incorporant les cendres des boues de stations d'épuration calcinées, quant à eux, sont plus vulnérables à ces attaques chimiques. Ceci se traduit par des expansions dans le cas de la RSI, et par une profondeur de dégradations plus importante dans le cas de la biodétérioration en présence  $H_2S$ , comparé au mélange de référence. Toutefois, les observations présentées dans cette annexe sont d'ordre macroscopique et ne permettent pas une bonne explication de tous les phénomènes et mécanismes mis en jeu. Dans cette optique, des analyses plus approfondies de la microstructure feront l'objet de travaux à venir. Des liens seront alors établis entre l'évolution de la composition phasique des matrices cimentaires composées et leurs performances de durabilité.

## REFERENCES

- [1] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, M.A. González, Thaumassite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20°C, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 77–84. doi:10.1016/j.cemconcomp.2003.10.003.
- [2] E.F. Irassar, Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - A review, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 241–254. doi:10.1016/j.cemconres.2008.11.007.
- [3] D. Planel, Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons, Thèse de doctorat, Université de Marne La Vallée, 2002. <http://www.theses.fr/2002MARN0131>.
- [4] A. Neville, The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1275–1296. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.004.
- [5] J. Skalný, J. Marchand, I. Odler, Sulfate attack on concrete, 2002. doi:10.14359/2382.
- [6] R.P. Khatri, V. Sirivivatnanon, J.L. Yang, Role of permeability in sulphate attack, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 1179–1189.
- [7] P. Brown, R.D. Hooton, B. Clark, Microstructural changes in concretes with sulfate exposure, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 993–999.
- [8] P.W. Brown, R.D. Hooton, B.A. Clark, The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance, in: *Cem. Concr. Compos.*, 2003: pp. 939–945. doi:10.1016/S0958-9465(03)00152-5.
- [9] R. El Hachem, Etude multicritères de la dégradation des matériaux cimentaires par l'attaque sulfatique externe, Thèse de doctorat, École Centrale de Nantes, 2010.
- [10] E. Rozière, Etude de la Durabilité des bétons par une approche performantielle, Thèse de doctorat, École Centrale de Nantes, 'Université de Nantes, 2007.
- [11] G. Massaad, E. Rozière, A. Loukili, L. Izoret, Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attacks, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 918–931. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.133.
- [12] F. Frohard, Durability of green concretes: impact of alternative cementitious materials on the corrosion of steel in reinforced concrete, PhD thesis of Paris-Est University, 2014.
- [13] A. Zidol, Durabilité en milieux agressifs des bétons incorporant la poudre de verre, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 2014.
- [14] N. Leklou, Contribution à la connaissance de la réaction sulfatique interne, Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier (Toulouse), (2008).
- [15] M. d'essai des lpc N°66, Réactivité d'un béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne Essai de performance, (2014).
- [16] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 19–29. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.013.
- [17] K. Zheng, Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Compos.* 67 (2016). doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008.
- [18] M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres, Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1278–1289. doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.003.
- [19] A. Grandclerc, M. Guéguen-Minerbe, I. Nour, N. Dominique, P. Dangla, T. Chaussadent, Construction d'outils opérationnels pour l'évaluation du comportement des matériaux cimentaires en réseau d'assainissement, *TSM.* (2018) 75–87. <https://doi.org/10.1051/tsm/201810075>.



